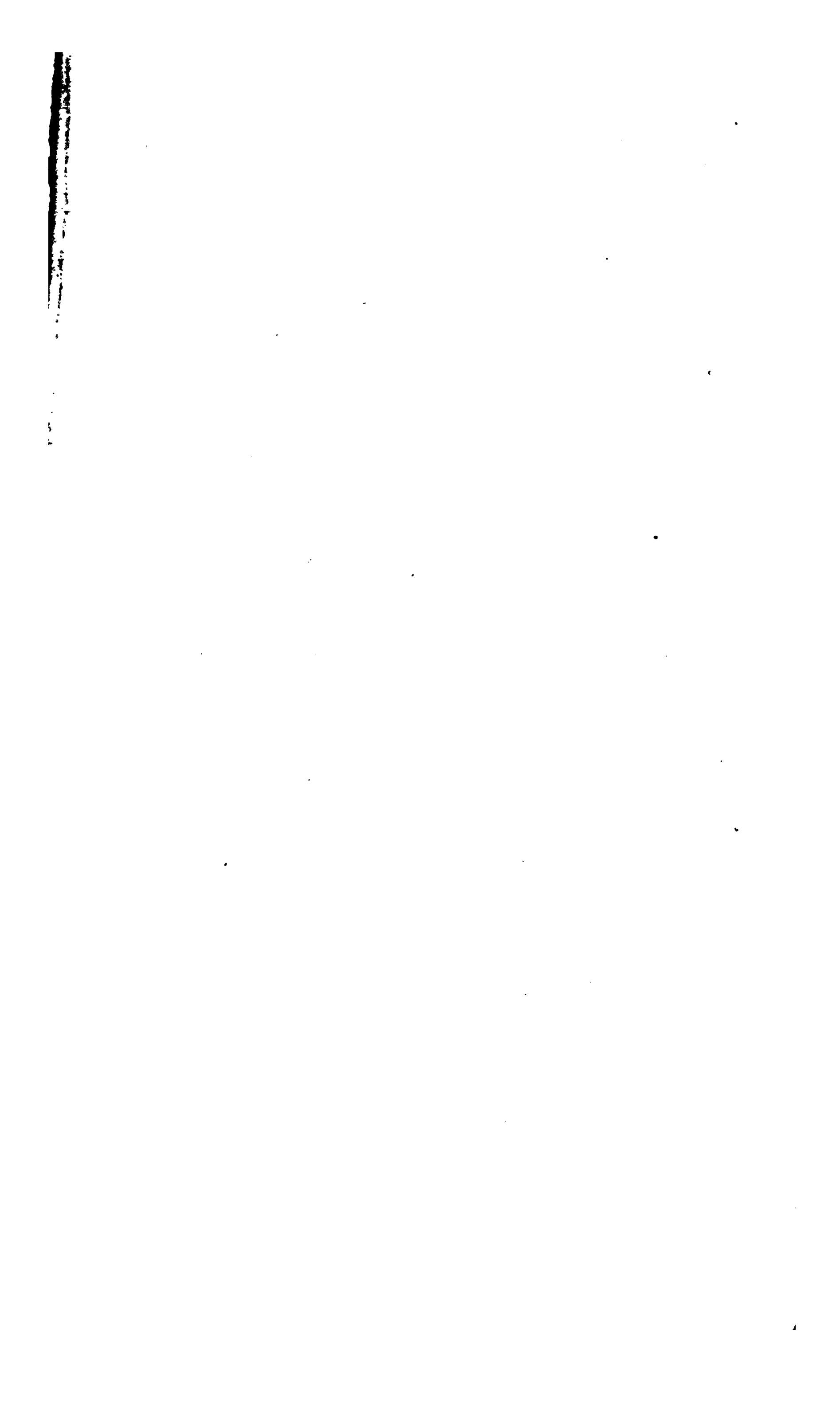








JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

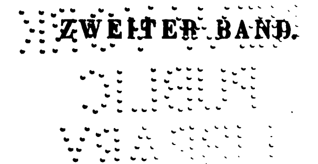
UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1865.

ZWEITER BAND.



LEIPZIG 1865.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

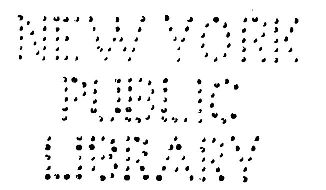
ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

FÜNF UND NEUNZIGSTER BAND.



LEIPZIG, 1865.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des vier und neunzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites und drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes Heft.

Achtes Heft.

I.
Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Königsberg.

XV. Beiträge zur Kenntniss der chemischen Aehnlichkeit von Schwefel und Selen. Selendithionige Säure. Selentrithionsäure.

Von
B. Rathke.

Es ist vom Grafen Schaffgotsch angegeben worden, dass schwefligsaures Alkali Selen auflöst, und dass alles Selen aus dieser Lösung wieder durch Säuren in reinem Zustande abgeschieden wird*). Die in die Augen fallende Analogie dieser Erscheinung mit der Bildung und Zersetzung von unterschwefligsaurem Alkali veranlasste mich zu dem Versuche, die Bedeutung des Vorganges kennen zu lernen und, wenn möglich, die dabei entstehenden Körper zu isoliren. Ich hegte zunächst die Hoffnung, dass neben schwefelhaltigen Verbindungen, die so lange vermisste Oxydationsstufe des Selens, welche der unterschwefligen Säure entspricht, bei dem Processe gebildet würde. Indessen haben die Versuche zwar nicht zur Kenntniss dieser Verbindung geführt, wohl aber zu anderen bemerkenswerthen Verbindungen, welche Schwefel und Selen gleichzeitig enthalten, und deren Zusammensetzung durch die Formeln $SSeO_2$ und S_2SeO_5 dargestellt wird. Ihre Beschreibung und der Nachweis, dass sie in ihren chemischen

*) Enthielt das angewandte Selen Schwefel, so bildet sich gleichzeitig unterschwefligsaures Alkali, das durch Säuren unter Abscheidung von Schwefel zersetzt wird, welcher sich dem abgeschiedenen Selen beimischt.

Eigenschaften vollkommen der unterschwefligen Säure und der Trithionsäure entsprechen, bilden den Gegenstand der folgenden Mittheilungen. Die analytischen Belege stehen am Ende der Abhandlung.

Es liess sich erwarten, dass nicht ganz dieselben Producte erhalten würden, wenn man vollkommen neutrale oder wenn man schwach saure oder alkalische Lösung von schwefligsaurem Alkali mit Selen digerirte.

Da nun das saure Salz neutral und das neutrale schwach sauer reagirt, das Reagenspapier mithin im Stiche lässt, so ist es nicht wohl anders möglich, eine vollkommen neutrale Lösung herzustellen, als durch Auflösen von krystallisirtem Salz. Das neutrale schwefligsaure Natron krystallisirt leicht und gut, das entsprechende Kalisalz hingegen sehr schwer. Aus diesem Grunde wandte ich das erstere an.

Zunächst suchte ich das Verhältniss des Selens zu dem Natron in der erhaltenen Lösung festzustellen. Es zeigte sich jedoch, dass kein constantes Verhältniss erreicht wurde; einmal, weil es allem Anschein nach kaum möglich war, die letzten Antheile von schwefligsaurem Natron mit Selen zu sättigen, sodann, weil die Lösung eine grosse Neigung hatte, besonders bei der Abkühlung, Selen fallen zu lassen. Das gefundene Verhältniss näherte sich mehr oder weniger dem von 1 Aequivalent Selen auf 1 Aeq. schwefligsauren Natrons, doch erreichte der Betrag des gefundenen Selens nie ganz 1 Aeq.

Alle Versuche, die Lösung zur Krystallisation zu bringen, misslangen, da sie sich, sobald sie zur Trockne kam, unter Selenabscheidung zersetzte. Es geschah diess selbst, wenn sie über Schwefelsäure zur Trockne gedunstet und wenn sie in einem Kolben, durch welchen trocknes Wasserstoffgas strich, im Wasserbade eingeengt wurde. Doch erhielt man, wenn man der Lösung viel unterschwefligsaures Natron zusetzte, Krystalle dieses Salzes, welche nicht unbeträchtlich Selen enthielten. Mit neutralem Barytsalz, ja sogar mit Barytwasser versetzt, gab die Selenlösung einen Niederschlag von schwefligsaurem Baryt und freiem Selen. — Mit Metallsalzen gab die Lösung theils gar keine Niederschläge, theils solche von so geringer Beständigkeit,

dass sie schon beim schnellen Auswaschen mit kaltem Wasser ihre Farbe änderten. Es wurde hierbei, schneller beim Erhitzen, Selenmetall und Schwefelsäure gebildet. Für eine genauere Untersuchung war der Gehalt der angewandten Lösung an unverändertem schwefligsauren Salz sehr hinderlich.

Bessere Resultate erhielt ich, als ich statt des schwefligsauren Natrons eine möglichst neutrale Lösung von schwefligsaurem Kali mit Selen digerirte. Es wurde dabei ein krystallisirbares Salz erhalten. Doch hat die Lösung ebenfalls eine grosse Neigung, sich zu zersetzen. Schon wo sie die heisse Wand des Glaskolbens, in dem sie bereitet wird, berührt, scheidet sie Selen ab. Beim Abkühlen der heissen Lösung, auch wenn dieselbe noch lange nicht mit Selen gesättigt ist, werden nicht unbedeutende Mengen von Selen abgeschieden, und diess wiederholt sich, wenn die Flüssigkeit noch einmal erwärmt und wieder abkühlen gelassen wird. Auch auf Zusatz von Wasser trübt sie sich sofort sehr stark. Die erkaltete und filtrirte Flüssigkeit konnte durch Verdunsten in der Kälte ohne Zersetzung concentrirt werden. Es krystallisirte dann zuerst, oft in nicht unbedeutender Menge, ein schwerlösliches selenhaltiges Salz in kleinen glänzenden Prismen (von dem weiter unten die Rede sein wird, und das sich als KaO, S_2SeO_5 auswies), untermischt mit etwas schwefelsaurem Kali, welches aus dem schwefligsauren entstanden war; dann schoss das selenhaltige Salz, welches die Hauptmasse der gelösten Substanz bildete, in glänzenden sechsseitigen Tafeln an, welche vollkommen farblos und nicht durch anhängendes Selen beschmutzt waren. Es ist sehr leicht löslich und trennt sich daher bei der Krystallisation fast vollkommen von dem erwähnten schwerlöslichen Salz. Das überschüssige schwefligsaure Kali bleibt in der Mutterlauge. Selbst bei Anwendung geringer Mengen der Lösung erhält man grosse aber stets sehr dünne Platten, anscheinend dem rhombischen System angehörig. Dieselben schliessen sehr bedeutende Mengen von Mutterlauge ein, von der sie auch durch Zerdrücken und Abpressen nicht ganz befreit werden können. An feuchter Luft zerfliessen sie, über Schwefelsäure ver-

wittern sie und zerfallen zu einem weissen Pulver; ein bestimmter Theil des Krystallisationswassers wird dabei festgehalten und kann erst bei Temperaturen, bei denen das Salz sich vollkommen zersetzt, ganz ausgetrieben werden. Beim Erhitzen bräunt sich dasselbe unter Bildung von Mehrfach-Selen-Kalium. Die Analyse führte (abgesehen vom Wassergehalt) zu der empirischen Formel $KaO.SSeO_2$. Das Salz enthielt also entweder eine zwischen unterschwefliger und unterseleniger Säure intermediäre Säure oder es war ein Doppelsalz von unterschwefligsaurem und unterselenigsaurem Kali.

Gegen diese letztere Anschauungsweise könnte man zunächst anführen, dass unterselenigsaures Kali für sich noch nicht bekannt ist (wie es mir auch nicht gelungen ist, dasselbe darzustellen). Ferner aber sprechen alle Reactionen dafür, dass die Verbindung wirklich als ein Salz der Säure $HO,SSeO_2$ anzusehen sei. Sie sind durchaus dieselben, wie sie bei dem Natronsalz kurz angegeben wurden und nun weitläufiger besprochen werden sollen. Der Kürze halber möge die Säure *selendithionige Säure* genannt werden.

Auf Zusatz von Säuren, *auch von schwefliger Säure*, zu dem selendithionsauren Kali fällt augenblicklich alles Selen, frei von Schwefel, in dichten Flocken aus, unter Freiwerden von schwefliger Säure; wollte man in dem Salz unterselenige Säure annehmen, so müsste dieselbe allen ihren Sauerstoff im Augenblicke des Freiwerdens an unterschweflige Säure abtreten und diese zu schwefliger oxydiren, während man erwarten sollte, dass mindestens ein Theil der unterschwefligen Säure in Schwefel und schweflige und entsprechend ein Theil der unterselenigen in Selen und selenige Säure zerfiele, worauf dann etwa die freiwerdende schweflige und selenige Säure im Status nascendi Selen und Schwefelsäure geben möchten.

Auf Zusatz von Chlorbaryum oder Barytwasser zu der Lösung des Salzes fallen schwefligsaurer Baryt und Selen; wie unterschwefligsaurer Kalk, in Lösung über 60° erhitzt, in Schwefel und schwefligsauren Kalk zerfällt, so zerfällt das entsprechende Barytsalz $BaO,SSeO_2$ schon bei gewöhnlicher Temperatur, sobald es gebildet worden ist, in Selen

und schwefligsauren Baryt. Kalksalz statt Barytsalzes zugesetzt zeigt dieselbe Reaction. Auch Manganoxydulsalz fällt Selen und schwefligsaures Salz (das unterschwefligsaure Manganoxydul zerfällt ebenfalls leicht unter Abscheidung von Schwefel). — Es scheint nun wohl unmöglich, anzunehmen, dass unterselenigsaurer Baryt (resp. Kalk) in Selen und selenigsauren Baryt zerfallen und dieser dann in neutraler oder alkalischer Lösung mit unterschwefligsaurem Baryt sich umsetzen sollte.

Mit ammoniakalischer Silberlösung erhitzt giebt das Salz einen Niederschlag von Selensilber unter Bildung einer äquivalenten Menge Schwefelsäure:

$$KaO, SSeO_2 + AgO = AgSe + KaO, SO_3.$$

Wendet man ein neutrales Silbersalz an, so zersetzt die beim Zusatz der ersten Tropfen gebildete freie Säure das übrige Salz zum Theil unter Abscheidung von Selen. Beim Kochen mit Cyanquecksilber entstehen Selenquecksilber und Schwefelsäure in äquivalenten Mengen.

Neutrale Lösung eines Cadmiumsalzes erzeugt einen weissen Niederschlag, der in der Flüssigkeit oder beim Auswaschen sich sehr schnell gelb, dann roth färbt und beim Kochen, besonders schnell beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, schliesslich rothbraun wird, indem er sich in Selencadmium verwandelt, während Schwefelsäure in Lösung geht. Die von dem ursprünglichen weissen Niederschlage abgegossene Flüssigkeit trübt sich beim Erwärmen ebenfalls und scheidet Selencadmium ab; sie enthält nun, falls Cadmiumsalz im Ueberschuss angewandt wurde, kein Selen mehr. Es wird also aus dem Kalisalz durch Cadmiumsalze schwerlösliches, wenig beständiges selendithionigsaures Cadmiumoxyd niedergeschlagen, welches beim Erhitzen in Selencadmium und Schwefelsäure zerfällt. — Unterschwefligsaures Cadmiumoxyd ist sehr leicht löslich, daher müsste, wenn das Salz $KaO, SSeO_2$ als ein Doppelsalz $KaO, S_2O_2 + KaO, Se_2O_2$ anzusehen wäre, unterschwefligsaures Cadmiumoxyd in Lösung gehen und der Niederschlag aus unterselenigsaurem Cadmiumoxyd bestehen, das bei der Zersetzung ausser Selencadmium eine Oxydationsstufe des Selens geben müsste, was beides nicht der Fall war. Es

ist somit in dem in Rede stehenden Salz eine Säure anzunehmen, welche Schwefel und Selen zusammen enthält, und in der das Selen eine andere Rolle spielt, als der Schwefel, nämlich loser gebunden ist. Die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Kalisalzes lassen sich am besten durch die Formel darstellen:

$$\left.\begin{matrix} Ka \\ SO_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Se \\ O \end{matrix}$$

während das ihm entsprechende unterschwefligsaure Kali zu schreiben wäre

$$\left.\begin{matrix} Ka \\ SO_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S \\ O \end{matrix} \text{*)}$$

Digerirt man das Salz mit frisch gefälltem Schwefelsilber, so wird es leicht und vollständig in unterschwefligsaures Kali umgewandelt, indem es sein Selen gegen Schwefel austauscht:

$$\left.\begin{matrix} Ka \\ SO_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Se \\ O \end{matrix} + SAg = \left.\begin{matrix} Ka \\ SO_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S \\ O \end{matrix} + AgSe.$$

[Es scheint überhaupt das Selen eine relative grössere Verwandtschaft zu den schweren Metallen, der Schwefel eine grössere zu den Alkalimetallen zu haben. So wird Selenquecksilber — ebenso wie Schwefelquecksilber — von Schwefelnatrium aufgelöst und durch Säuren wieder schwefelfrei daraus abgeschieden. Die Lösung von $NaO, SSeO_2$ mit Schwefel gekocht, scheidet etwas Selen aus, indem sie Schwefel aufnimmt.]

Durch Jod erleidet dasselbe nicht eine ähnliche Veränderung wie das unterschwefligsaure Kali; es wird vielmehr das Selen daraus abgeschieden und geht bei weiterem Zusatz von Jod in Folge von Oxydation wieder in Lösung. Ebenso scheidet Eisenchlorid (welches bekanntlich mit unterschwefligsauren Salzen tetrathionsaures Eisenoxydul bildet) Selen ab neben einem braunen Eisenoxyd enthaltenden Niederschlage.

---

*) Richtiger wohl:

$$\left.\begin{matrix} Ka_2 \\ \| \\ \text{Ꞩ}\text{Ɵ}_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \text{Se} \\ \text{Ɵ} \end{matrix} \text{ und } \left.\begin{matrix} Ka_2 \\ \text{Ꞩ}\text{Ɵ}_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \text{Ꞩ} \\ \text{Ɵ} \end{matrix}.$$

Indess werde ich, da es an der Betrachtung nichts ändert, stets die in der unorganischen Chemie meistens noch gebrauchten kleineren *Atomge*wichte anwenden.

Mit kaltem Wasser übergossen, scheidet das trockne Salz — und auch schon die concentrirte Lösung — viel Selen ab. Lässt man es hiernach wieder bis auf einen kleinen Rest auskrystallisiren, trennt von der Mutterlauge — deren Anwesenheit der weiteren Zerlegung eine Grenze setzt — und übergiesst wieder mit Wasser, so wird noch mehr Selen abgeschieden, und fährt man so fort, so kann man fast die ganze angewandte Menge des Salzes zersetzen. Es wird dabei nicht alles Selen ausgeschieden, sondern es werden beträchtliche Mengen des Kalisalzes einer neuen Säure S_2SeO_5 gebildet, welches in hübschen Krystallgruppen erhalten wird. Die Erklärung dieser durch Wasser erfolgenden Zersetzung des selendithionigsauren Kalis kann erst später gegeben werden, wo dann auch die übrigen dabei auftretenden Producte angeführt werden sollen.

Die unterschwefligsauren Salze, die man durch Kochen der schwefligsauren mit Schwefel dargestellt hat, sind die von Kali, Natron, Ammon und Magnesia. Diese vier Basen sind es auch, deren schwefligsaure Salze beim Kochen Selen auflösen. Das dabei entstehende Kalisalz wurde eben besprochen. Das Natronsalz ist, wie bemerkt, ausser im Gemisch mit unterschwefligsaurem Natron ganz unbeständig; sein Zusammenkrystallisiren mit diesem beweist, dass die unterschweflige und selendithionige Säure isomorph sind.

Das Ammonsalz ist ebenfalls sehr wenig beständig.

Die schwerlösliche schwefligsaure Magnesia nimmt nur sehr träge Selen auf. Es wurde daher nicht untersucht, ob das entstehende Salz krystallisirbar ist, und ob es mit dem Kalisalz ein Doppelsalz giebt, welches dem Doppelsalze $KaO, S_2O_2 + MgO, S_2O_2 + 6HO$ entspricht. Ob $KaO, SSeO_2$ mit unterschwefligsaurer Magnesia ein Doppelsalz oder vielmehr ein isomorphes Gemisch der beiden Doppelsalze

$$KaO, S_2O_2 + MgO, S_2O_2 + 6\ aq.$$

und

$$KaO, SSeO_2 + MgO, SSeO_2 + 6\ aq.$$

giebt, habe ich ebenfalls noch nicht untersucht.

Selentrithionsäure.

Es wurde oben erwähnt, dass aus der Lösung von Selen in schwefligsaurem Kali stets zuerst ein schwerlösliches selenhaltiges Salz in kleinen glänzenden Prismen krystallisirte; in besonders reichlicher Menge trat es auf, wenn die Lösung nicht ganz unbedeutende Mengen von saurem schwefligsauren Kali enthielt, obgleich dessen Vorhandensein für seine Bildung nicht nothwendige Bedingung war. Es hatte bisweilen einen Stich ins Grünlich-Gelbliche.

Die schlanken, farblosen und luftbeständigen Prismen des Salzes haben im äussern Ansehen grosse Aehnlichkeit mit denen des trithionsauren Kalis. Ihre Flächen sind glasglänzend und zum Theil lebhaft spiegelnd, aber meistens so gekrümmt oder so winzig schmal und an der oktaëdrischen Endbegrenzung so verzerrt, dass eine genaue Messung sehr erschwert ist. Das Resultat der goniometrischen Bestimmungen, mit denen Herr Prof. Werther noch beschäftigt ist, indem ich noch mehr neues Material darzustellen suche, wird derselbe später mittheilen.

Das Salz ist wasserfrei und löst sich im Wasser klar auf. Mit Säuren giebt es in der Kälte keinen Niederschlag; beim Kochen mit Säuren fällt Selen unter Entweichen von schwefliger Säure. Schweflige Säure ist ganz ohne Einwirkung. Mit Chlorbaryum giebt es — wenn es frei von schwefelsaurem Kali ist — keinen Niederschlag. Es sind dieses die einzigen Reactionen, durch welche es sich von dem selendithionsauren Kali unterscheiden lässt.

Mit ammoniakalischer Silberlösung oder mit Cyanquecksilber gekocht, wird es leicht und vollständig zerlegt unter Bildung von Selensilber resp. Selenquecksilber und Schwefelsäure. Seine Reactionen sind durchaus dieselben wie die des trithionsauren Kali, mit dem einzigen Unterschiede, dass in die Niederschläge Selen statt Schwefel eingeht. Die Analyse ergab die Zusammensetzung KaO, S_2SeO_5. Dieselbe wurde ermittelt durch die Reaction

$$KaO, S_2SeO_5 + AgO = AgSe + KaO, SO_3 + SO_3.$$

Das Salz entspricht also dem trithionsauren Kali und das

Selen ist in ihm loser gebunden, als der Schwefel; es wird demnach seine Formel am besten geschrieben:

$$\left.\begin{matrix}Ka\\SO_2\\SO_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Se\\O\\O\end{matrix}$$ während das trithionsaure Kali zu schreiben wäre: $$\left.\begin{matrix}Ka\\SO_2\\SO_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\\O\\O\end{matrix}.$$

Der bei dem Salze $KaO, SSeO_2$ angestellte Versuch, durch Digestion mit Schwefelsilber das Selen gegen Schwefel auszutauschen, gelingt hier deswegen nicht gut, weil das Salz bei längerem Kochen oder längerer Digestion im Wasserbade unter Abscheidung des Selens und Entweichen von schwefliger Säure in schwefelsaures Kali übergeht, wie das trithionsaure Kali unter gleichen Umständen in Schwefel, schweflige Säure und schwefelsaures Kali zerfällt. Dieselbe Zersetzung erleidet die Lösung des Salzes auch schon bei längerem Stehen in der Kälte; es kann daher nicht durch Umkrystallisiren von schwefelsaurem Kali befreit werden.

Bekanntlich wird, wenn man in eine concentrirte Lösung von unterschwefligsaurem Kali schweflige Säure leitet, trithionsaures Kali erhalten, indem sich gleichzeitig Schwefel abscheidet. Leitete man in die Lösung des entsprechenden Salzes $KaO, SSeO_2$ schweflige Säure, so entstand, wie schon oben mitgetheilt wurde, nicht das dem trithionsauren Kali entsprechende KaO, S_2SeO_5, sondern die Einwirkung war eine weiter gehende: es wurde sogleich alles Selen gefällt und es entstand saures schwefligsaures Kali. Milderte man hingegen die Einwirkung der schwefligen Säure, indem man sie in der Form von saurem schwefligsauren Kali anwandte, so wurde kein Selen ausgeschieden und es krystallisirte beim Verdunsten der Lösung selentrithionsaures Kali KaO, S_2SeO_5. Die Mutterlauge enthielt unterschwefligsaures Kali.

Fügt man zu einer concentrirten Lösung von selendithionigsaurem Kali statt der schwefligen Säure eine concentrirte Lösung von seleniger Säure, so fallen feine Krystallnadeln von selentrithionsaurem Kali nieder, untermischt mit Selen. Hatte man vor dem Zusatz der selenigen Säure der Lösung eine ausreichende Menge von neutralem schwefligsauren Kali zugemischt, so kommt das Selen nicht zur Ausscheidung, man erhält dann also das Salz rein. Die Flüssig-

keit, welche sich beim Zusatz der selenigen Säure erwärmte, setzte beim Erkalten noch weitere Krystallchen ab. Auf einem Filter gesammelt können sie durch mehrmaliges Auswaschen mit kaltem Wasser, in dem sie ziemlich schwer löslich sind, von der anhängenden Mutterlauge ohne gar zu grossen Verlust befreit werden und bilden dann ein sehr reines Material für die Analyse. Die durch Verdunsten der Mutterlauge erhaltenen Krystalle sind nie frei von schwefligsaurem Kali.

Es wurde, als Parallelversuch, unterschwefligsaures Kali mit seleniger Säure versetzt. Die Wirkung war nicht sogleich vollständig. Es fiel zuerst ein rother Niederschlag, der schwefelfreies Selen zu sein schien, die abfiltrirte Flüssigkeit trübte sich dann aber bei einigem Stehen durch Abscheidung von rein gelbem Schwefel, dem sich nach längerer Zeit wieder Selen beimischte. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirte trithionsaures Kali, vollkommen frei von selentrithionsaurem, aber mechanisch verunreinigt durch ein Gemenge von Schwefel und Selen, welches bis zum Krystallisiren des letzten Restes der Flüssigkeit fortwährend sich abschied. — Es mag hier darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Bildung des trithionsauren Kali mit der Abscheidung von Selen und Schwefel gleichen Schritt halten musste, dass also, da die letztere so lange stattfand bis die Krystallisation beendet war, bis dahin, jedenfalls durch den Einfluss der Krystallisationskraft, noch immer neues trithionsaures Kali entstand. Entsprechend der Bildung des trithionsauren Kali nach Langlois entsteht selentrithionsaures durch Digestion von zweifach-schwefligsaurem Kali mit Selen bei 50—60° C. Doch ist die Ausbeute gering und das in der Wärme wenig beständige Salz wird leicht wieder in Selen, schweflige Säure und schwefelsaures Kali zersetzt. *Kocht* man eine Lösung von zweifach-schwefligsaurem Kali mit Selen, so wird das fortwährend sich bildende selentrithionsaure Kali immer sogleich wieder zersetzt, und wenn man nach längerer Zeit zu kochen aufhört, so enthält die Lösung sehr wenig Selen, hingegen viel schwefelsaures und unterschwefligsaures Kali. Es tritt also die eigenthümliche Erscheinung ein, dass in Folge des tempo-

rären Eingehens des Selens in eine Verbindung, das schwefligsaure Kali in schwefelsaures und unterschwefligsaures Kali gespalten und in sehr concentrirten Lösungen durch Bildung und Zersetzung von trithionsaurem Kali sogar Schwefel ausgeschieden wird.

Da das Salz KaO, S_2SeO_5 sich bildet, wenn man $KaO, SSeO_2$ mit zweifach-schwefligsaurem Kali vermischt, so lag die Vermuthung nahe, dass aus gemischten Lösungen von unterschwefligsaurem und zweifach-schwefligsaurem Kali trithionsaures Kali krystallisiren würde. Dieses ist in der That der Fall; man erhält dasselbe so sehr einfach rein von beigemengtem Schwefel und oft in grösseren Krystallen.

Dabei wurde die auffallende Bemerkung gemacht, dass sowohl die Flüssigkeit vor der Bildung der ersten Krystalle, als auch die von diesen abgegossene Mutterlauge, welche bei weiterem Verdunsten noch viel trithionsaures Kali gab, mit Cyanquecksilber gekocht keinen Niederschlag erzeugte, was selbst eine verdünnte Lösung der Krystalle sofort that, dass sie also augenscheinlich noch kein trithionsaures Kali enthielt*). Dasselbe zeigte sich bei anderen Darstellungsweisen des trithionsauren Kalis. War in eine nur mässig concentrirte Lösung von unterschwefligsaurem Kali lange Zeit schweflige Säure geleitet worden, so enthielt die Flüssigkeit ebenfalls kein trithionsaures Kali und liess auch keinen Schwefel fallen, auch nicht, wenn sie in verschlossenem Kolben mehrere Tage stehen gelassen wurde; erst wenn sie in einer Schale verdunstete, schied sich Beides zusammen aus. — Die älteste, von Langlois gefundene Bildung des trithionsauren Kali ist die durch Digestion von saurem schwefligsauren Kali mit Schwefel. Ich habe es in der so erhaltenen Flüssigkeit, wenn sie nicht so concentrirt war, dass etwa gebildetes trithionsaures Kali sich sogleich ausscheiden konnte, ebenfalls nicht nachweisen können. Der Vorgang ist vielmehr folgender: Es entweicht fortdauernd schweflige Säure in grosser Menge, während das

*) Unterschwefligsaures Kali wird durch Cyanquecksilber nur bei Zusatz einer Säure gefällt, wenigstens giebt es mit reinem Cyanquecksilber nur bei langem Kochen einen geringen Niederschlag.

so entstehende neutrale schwefligsaure Kali sich durch A
nahme von Schwefel in unterschwefligsaures verwand
(Die dabei auftretende gelbe Farbe der Lösung, welc
Langlois mit dem trithionsauren Kali in Verbindu
bringt, ist dieselbe, welche jede Lösung von unterschwefl
saurem Kali, die schweflige Säure gelöst enthält, und je
mit schwefliger Säure übersättigte Lösung eines schwefl
sauren Alkalis zeigt.) Man erhält demnach eine Flüss
keit, welche unterschwefligsaures und zweifach-schwefl
saures Kali neben einander enthält, und in einer solcl
bildet sich, wie oben bemerkt, trithionsaures Kali, wenn
concentrirt genug ist oder durch Verdunstung concent
wird*). Es darf hiernach behauptet werden, dass bei d
besprochenen Darstellungsweisen das trithionsaure Kali (
Zusatz von seleniger Säure zu unterschwefligsaurem K
wenigstens ein Theil desselben) erst dann entsteht, we
ihm Gelegenheit gegeben wird, sich sogleich bei sei
Bildung in fester Form abzuscheiden. Ein weiterer Be
hierfür ist, dass alle jene Flüssigkeiten, aus denen es
halten wird, ohne Schaden gekocht werden können, währe
eine Lösung, welche trithionsaures Kali enthält, beim Kocl
sofort beginnt Schwefel fallen zu lassen. Auch bei d
Verfahren nach Langlois ist es nicht nöthig — aus
wenn man eine ganz concentrirte Lösung anwendet —
von ihm vorgeschriebene Temperatur von 50—60° C. e
zuhalten, nur darf man nicht so lange kochen, dass ein
grosser Theil des sauren schwefligsauren Kali zerstört w
in welchem Falle bei der nachherigen Krystallisation v
unterschwefligsaures Kali überschüssig bleiben würde.

Es darf somit als constatirt betrachtet werden, dass
einer schweflige Säure oder saures schwefligsaures Kali e
haltenden Lösung von unterschwefligsaurem Kali in d

*) Langlois selbst bemerkt: „Die Flüssigkeit, in der sich
Krystalle bilden, wird durch verdünnte Säuren zersetzt, während
Lösung der Krystalle sich nicht durch die nämlichen Säuren zerse
Man bemerkt eine ähnliche Eigenschaft bei dem jodsauren Nat
dessen wässrige Lösung den Säuren nicht widersteht, als wenn
Salz in Krystallform gewesen ist." Ueber die letztere angebli
Erscheinung habe ich keine weiteren Angaben finden können.

Augenblick trithionsaures Kali entsteht, in welchem es sich in fester Form abscheiden kann. Man kann diese Erscheinung wohl als verwandt bezeichnen mit der Bildung der meisten Niederschläge; damit z. B., dass Schwefelsäure zu einer Flüssigkeit gesetzt, welche ausser anderen Basen Baryt enthält, sich keiner anderen, sondern nur des Baryts bemächtigt, weil eben ihre Verbindung mit diesem sich in fester Form abscheiden kann, so dass wie bei dem trithionsauren Kali die Krystallisationskraft die Ursache der chemischen Vereinigung ist*).

Für die Entstehung des trithionsauren Kali sind bisher folgende Formeln gegeben worden:

$$2(KaO, S_2O_2) + 3SO_2 = 2(KaO, S_3O_5) + S$$

und $3(KaO, 2SO_2) + 2S = 2(KaO, S_3O_5) + KaO, S_2O_2$.

Da bei Digestion von zweifach-schwefligsaurem Kali mit Schwefel stets zuerst unterschwefligsaures Kali gebildet wird, das durch Einwirkung des zweiten Aequivalents

---

*) Kessler giebt an, dass eine Lösung von trithionsaurem Natron, welche er durch Wechselzersetzung von trithionsaurem Kali mit saurem weinsauren Natron darstellte, beim Verdunsten im Vacuum ohne Schwefelabscheidung in unterschwefligsaures und schwefligsaures Natron zerfällt, während schweflige Säure entweicht; daraus berechnet sich die seltsame Formel:

$$3(NaO, S_3O_5) = NaO, SO_3 + 2(NaO, S_2O_2) + 4SO_2.$$

Die Angabe ist indess irrig. Ich stellte auf dieselbe Weise eine Lösung des Salzes dar und liess sie an der Luft bis zur völligen Trockne verdunsten. Es wurde dabei etwas Schwefel abgeschieden und etwas schwefelsaures Natron gebildet, analog der bekannten Zersetzung des trithionsauren Kali:

$$KaO, S_3O_5 = KaO, SO_3 + SO_2 + S.$$

Das so leicht krystallisirende unterschwefligsaure Natron konnte ich nicht auffinden. Der Rückstand in Wasser gelöst und mit Cyanquecksilber gekocht, gab sogleich einen erst gelben, dann schwarzen Niederschlag, welcher durch vorsichtigen Zusatz von Salpetersäure nicht vermehrt wurde, während unterschwefligsaures Natron, wie das Kalisalz, mit Cyanquecksilber erst nach Zusatz von Salpetersäure einen Niederschlag giebt. Der Verdunstungs-Rückstand bestand also zum bei Weitem grössten Theil aus unzersetztem trithionsauren Natron, welches ein weisses Pulver bildet. Kessler ist augenscheinlich dadurch getäuscht worden, dass das trithionsaure Natron, unähnlich dem Kalisalze, durch verdünnte Säuren eben so leicht zersetzt wird, wie das unterschwefligsaure Natron.

schwefliger Säure von weiterem $KaO, 2SO_2$ in trithionsaures Kali übergeht, so löst sich die letztere Formel folgendermaassen auf:

$$2(KaO, 2SO_2) + 2S = 2(KaO, S_2O_2) + 2SO_2$$
$$KaO, 2SO_2 \quad = \quad SO_2 + KaO, SO_2$$
$$3(KaO, 2SO_2) + 2S = 2(KaO, S_2O_2) + 3SO_2 + KaO, SO_2$$
$$= 2(KaO, S_3O_5) + S + KaO, SO_2$$
$$= 2(KaO, S_3O_5) + KaO, S_2O_2.$$

Die Formel $2(KaO, S_2O_2) + 3SO_2 = 2(KaO, S_3O_5) + S$, auf welche sich somit jede bis dahin bekannte Bildung des trithionsauren Kali reducirt, ist noch keineswegs eine wirkliche Erklärung des dabei stattfindenden Vorganges. Eine solche wird leichter gefunden, wenn die Reaction auf mehrfache Weise variirt wird, indem man einen Theil des Schwefels der beiden auf einander wirkenden Substanzen durch Selen ersetzt, wenn man also statt

1) KaO, S_2O_2 und SO_2

auf einander wirken lässt

2) KaO, S_2O_2 und SeO_2,
3) $KaO, SSeO_2$ und SO_2,
4) $KaO, SSeO_2$ und SeO_2,

weil dann die Endproducte durch ihren Gehalt an Schwefel oder Selen eine Marke ihrer Abstammung tragen. Es gaben nun obige Reactionen folgende Producte:

Reaction 1 lieferte: trithionsaures Kali und Schwefel.
„ 2 „ trithionsaures Kali, Schwefel, Selen, selenigsaures Kali.
„ 3 „ selentrithionsaures Kali, trithionsaures Kali und unterschwefligsaures Kali.
„ 4 „ selentrithionsaures Kali, Selen und selenigsaures Kali.

Die unter 3 aufgeführten Producte wurden nicht eigentlich erhalten, wenn man SO_2, sondern wenn man $KaO, 2SO_2$ auf $KaO, SSeO_2$ wirken liess.

Alle diese Erscheinungen werden erklärt, wenn man annimmt, dass ein Theil des angewandten KaO, S_2O_2 resp. $KaO, SSeO_2$ unter dem Einfluss von schwefliger oder seleniger Säure zerfällt in die Elemente von KaS resp. $KaSe$, *welche* mit der angewandten Säure sich zersetzen, und in

den Rest SO_3, welcher an einen anderen Theil des angewandten Salzes tritt und KaO, S_3O_5 resp. KaO, S_2SeO_5 bildet, wie es durch folgende typische Formeln veranschaulicht wird:

$$\left.\begin{matrix} Ka \\ SO_2 \\ SO_2 \\ Ka \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S \\ O \\ O \\ S \end{matrix} = \left\{\begin{matrix} Ka \\ SO_2 \\ SO_2 \\ Ka \end{matrix}\right. \begin{matrix} S \\ O \\ O \\ S. \end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix} Ka \\ SO_2 \\ SO_2 \\ Ka \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Se \\ O \\ O \\ Se \end{matrix} = \left\{\begin{matrix} Ka \\ SO_2 \\ SO_2 \\ KaSe \end{matrix}\right. \begin{matrix} Se \\ O \\ O \\ \; \end{matrix}$$

Ein Zerfallen der Salze KaO, S_2O_2 und $KaO, SSeO_2$ in der Weise, als ob sie KaS oder KaSe enthielten, hat nichts Auffälliges, da es bei den Zersetzungen durch Metallsalze ebenfalls stattfindet, z. B.

$$\left.\begin{matrix} Ka \\ SO_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Se \\ O \end{matrix} + AgO = AgSe + \left.\begin{matrix} Ka \\ SO_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O. \end{matrix}$$

Es bleibt noch zu untersuchen, welche Producte in Folge der Einwirkung von schwefliger oder seleniger Säure auf Schwefelkalium oder Selenkalium entstehen. Selenige Säure treibt aus in Wasser gelöstem Schwefelkalium Schwefelwasserstoff aus, welcher sich mit weiterer seleniger Säure zerlegt.

$$2KaS + 3SeO_2 + 2HO \text{ könnten geben}$$
$$2(KaO, SeO_2) + 2HS + SeO_2 = 2(KaO, SeO_2) + 2HO + 2S + Se.$$

oder mit Fortlassung des Wassers

$$2KaS + 3SeO_2 = 2(KaO, SeO_2) + 2S + Se.$$

die Reaction 2 verläuft also folgendermaassen:

$$\left.\begin{matrix} Ka \\ SO_2 \\ SO_2 \\ Ka \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S \\ O \\ O \\ S \end{matrix} + \left.\begin{matrix} Ka \\ SO_2 \\ SO_2 \\ Ka \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S \\ O \\ O \\ S + 3SeO_2 \end{matrix} = \left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} Ka \\ SO_2 \\ SO_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S \\ O \\ O \end{matrix} + \left.\begin{matrix} Ka \\ SO_2 \\ SO_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S \\ O \\ O \end{matrix} \\ + 2(KaO, SeO_2) + 2S + Se. \end{matrix}\right.$$

In der That wurden alle diese Zersetzungsproducte nachgewiesen.

Nebenher geht indess noch eine andere Reaction vor. Wie nämlich die zu gewissen Zeiten eintretende Ausscheidung von rein gelbem Schwefel lehrt, wird ein Theil des unterschwefligsauren Salzes durch die selenige Säure wie durch jede andre Säure zersetzt, indem sich die selenige Säure des Kalis bemächtigt, während Schwefel und schweflige Säure austreten. Letztere reducirt dann wohl noch aus einem Theil der zugesetzten selenigen Säure Selen,

entweicht indess zum grösstentheils, wie der Geruch beweist, ohne weitere Wirkung.

Mit Selenkalium giebt die selenige Säure Selen und selenigsaures Kali, indem zuerst Selenwasserstoff gebildet wird, der, im status nascendi mit seleniger Säure zusammentreffend, Selen und Wasser giebt.*)

Die Reaction 4 verläuft also nach folgender Formel:

$$\left.\begin{array}{l}
\left.\begin{matrix}Ka\\SO_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Se\\O\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Ka\\SO_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Se\\O\end{matrix}\\
\left.\begin{matrix}\underline{SO_2}\\Ka\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\Se\end{matrix} \quad \left.\begin{matrix}\underline{SO_2}\\Ka\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\underline{O}\\Se\end{matrix} + 3SeO_2
\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}
\left.\begin{matrix}Ka\\SO_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Se\\O\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Ka\\SO_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Se\\O\end{matrix}\\
SO_2\}O \quad SO_2\}O\\
+ 2(KaO, SeO_2) + 3Se
\end{array}\right.$$

was mit der Beobachtung übereinstimmt.

Schweflige Säure, in Schwefelkalium geleitet, erzeugt bekanntlich unter Fällung von Schwefel unterschwefligsaures Kali.

[Man kann diess wieder so ansehen, als wenn zuerst Schwefelwasserstoff ausgetrieben wird, der aber nicht entweicht, sondern im status nascendi von weiterer schwefliger Säure zersetzt wird:

$$2KaS + 3SO_2 + 2HO = 2(KaO, SO_2) + 2HS + SO_2$$
$$= 2(KaO, SO_2) + 3S + 2HO = 2(KaO, S_2O_2) + S + 2HO]$$

Nach den obigen Betrachtungen ist also Bildung des trithionsauren Kali aus unterschwefligsaurem Kali und schwefliger Säure so zu erklären:

$$\left.\begin{array}{l}
\left.\begin{matrix}Ka\\SO_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\\O\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Ka\\SO_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\\O\end{matrix}\\
\left.\begin{matrix}\underline{SO_2}\\Ka\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\S\end{matrix} \quad \left.\begin{matrix}\underline{SO_2}\\Ka\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\S\end{matrix} + 3SO_2
\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}
\left.\begin{matrix}Ka\\SO_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\\O\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Ka\\SO_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\\O\end{matrix}\\
SO_2\}O \quad SO_2\}O\\
+ 2(KaO, S_2O_2) + S.
\end{array}\right.$$

$$\text{oder } 4(KaO, S_2O_2) + 3SO_2 = 2(KaO, S_3O_5)$$
$$+ 2(KaO, S_2O_2) + S.$$

Trägt man der Rückbildung von unterschwefligsaurem Kali in der Formel keine Rechnung, und schreibt dieselbe, wie es oben geschah:

$$2(KaO, S_2O_2) + 3SO_2 = 2(KaO, S_3O_5) + S$$

---

*) Die braune Lösung von Selen in Kalilauge, welche auf 2 Aequivalent Selenkalium ein Aequivalent selenigsaures Kali enthält, giebt, mit irgend einer Säure versetzt, keinen Selenwasserstoff aus, sondern dieser zersetzt sich mit der gleichzeitig frei werdenden *selenigen Säure.*

so ist sie keine genaue Darstellung des wahren Vorgangs mehr und lässt die Analogie mit den Reactionen 2 und 4 nicht mehr übersehen.

Schweflige Säure endlich, in Selenkaliumlösung geleitet, würde schwefligsaures Kali und Selenwasserstoff, dieser dann mit schwefliger Säure Wasser, Selen und Schwefel geben:

$$2KaSe + 3SO_2 + 2HO = 2(KaO, SO_2) + 2HSe + SO_2 =$$
$$= 2(KaO, SO_2) + 2HO + 2Se + S.$$

Das entstandene schwefligsaure Kali nimmt dann Schwefel und Selen auf und bildet KaO, S_2O_2 und $KaO, SSeO_2$. Enthielt die Selenkaliumlösung schwefligsaures Kali, oder Kali, welches mit der zugefügten schwefligen Säure solches giebt, oder endlich, wird statt der schwefligen Säure saures schwefligsaures Kali zugesetzt, so entsteht gar kein Niederschlag. In der That setzt man zu der braunen Lösung von Selen in Kali schweflige Säure, so entfärbt sie sich*) und enthält nun selendithionigsaures und unterschwefligsaures Kali. Zu grosser Ueberschuss von schwefliger Säure zersetzt das selendithionigsaure Salz wieder.

Hiernach findet, wenn man $KaO, SSeO_2$ mit $KaO, 2SO_2$ versetzt und zur Krystallisation bringt, folgende Reaction statt:

$$\left.\begin{array}{l}
\left.\begin{array}{l}Ka\\SO_2\end{array}\right\}\begin{array}{l}Se\\O\end{array} + \left.\begin{array}{l}Ka\\SO_2\end{array}\right\}\begin{array}{l}Se\\O\end{array}\\
\hline
\left.\begin{array}{l}SO_2\\Ka\end{array}\right\}\begin{array}{l}O\\Se\end{array} \quad \left.\begin{array}{l}SO_2\\Ka\end{array}\right\}\begin{array}{l}O\\Se\end{array} + 3(KaO, 2SO_2)
\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}
\left.\begin{array}{l}Ka\\SO_2\\SO_2\end{array}\right\}\begin{array}{l}Se\\O\\O\end{array} + \left.\begin{array}{l}Ka\\SO_2\\SO_2\end{array}\right\}\begin{array}{l}Se\\O\\O.\end{array}\\
+ 2(KaO,SO_2) + 2Se
\end{array}\right.$$
$$+ S + 3(KaO, SO_2) = 2KaO, S_2SeO_5 + 2(KaO, SSeO_2)$$
$$+ KaO, S_2O_2 + 2(KaO, SO_2)$$

Endlich giebt das gebildete unterschwefligsaure Kali mit dem überschüssig zugefügten zweifachschwefligsauren Kali trithionsaures Kali. Hiernach resultirt, wenn man $KaO, SSeO_2$ mit $KaO, 2SO_2$ versetzt, oder wenn man ein Gemisch von neutralem und saurem schwefligsauren Kali mit Selen digerirt, ausser $KaO, SSeO_2$ und KaO, S_2SeO_5 auch unterschwefligsaures und wenn man auskrystallisiren lässt,

*) Neutrales schwefligsaures Kali entfärbt das Polyselenür nicht.

auch trithionsaures Kali. Es ergiebt sich hieraus, dass eine Lösung von Selen in schwefligsaurem Kali mit Säuren gefällt, nur dann wieder schwefelfreies Selen giebt, wenn die Lösung kein saures Salz enthielt. Das von Schaffgotsch für die Bestimmung des spec. Gewichts dargestellte „Selenblut" ist, da er in krystallisirtem NaO, SO_2 löste, ohne Zweifel, wie er angiebt, rein gewesen, was sich auch aus der guten Uebereinstimmung seines spec. Gew. 4,259 mit dem des glasigen Selens 4,282 ergiebt.

Aber nicht nur aus sauren, sondern auch aus neutralen und sogar aus alkalischen Lösungen von Selen in schwefligsaurem Kali krystallisirt, wie bereits mitgetheilt wurde, immer mehr oder weniger KaO, S_2SeO_5; die Mutterlauge enthält dann eine entsprechende Menge unterschwefligsaures Salz. Die Ursache ist die, dass das stets überflüssig vorhandene neutrale schwefligsaure Kali durch die Kohlensäure der Luft in kohlensaures Kali und saures schwefligsaures Kali gespalten wird, welches letztere mit selendithionigsaurem Kali unterschwefligsaures und selentrithionsaures giebt. Dass dieses die wahre Ursache ist, wird mit Sicherheit durch folgende Erscheinung bewiesen. Wird trocknes $KaO, SSeO_2$ mit Wasser übergossen, wobei sich viel Selen ausscheidet, verdunsten gelassen, von der Mutterlauge getrennt, wieder mit Wasser übergossen und dieses Verfahren wiederholt, so wird ein grosser Teil des Salzes in KaO, S_2SeO_5 verwandelt, während die Mutterlauge ausser unzersetztem Salz unterschwefligsaures und kohlensaures Kali enthält. Alle diese Producte entstehen aber erst in Folge längerer Einwirkung der Luft und in der Flüssigkeit, welche durch das erste Uebergiessen mit Wasser erhalten wird, ist noch keines von ihnen enthalten. Dieselbe zeigt nur die schwach alkalische Reaction des schwefligsauren Kali, während die bedeutende Menge Kali, welche nach dem Auskrystallisiren sich in der Mutterlauge, an Kohlensäure gebunden, vorfindet, wenn sie in der Flüssigkeit frei vorhanden wäre, eine sehr kräftige alkalische Reaction geben müsste. Versetzt man die frische Flüssigkeit mit schwefliger Säure, welche das unveränderte $KaO, SSeO_2$ in Selen und schwefligsaures Kali spaltet und filtrirt, so giebt

das Filtrat, mit Salzsäure gekocht, nur eine schwache, rein gelbe Trübung, verursacht durch die Zersetzung der geringen Menge von unterschwefligsaurem Salz von der das $KaO, SSeO_2$ nie rein erhalten wird. Es wird also bei der Zersetzung durch Wasser kein KaO, S_2SeO_5 und auch kein unterschwefligsaures Kali gebildet, da die beobachtete Schwefelabscheidung in gar keinem Verhältniss steht zu der Menge von Selen, welche durch das Wasser ausgeschieden wird. Es ergiebt sich hieraus, dass einfach ein Theil des Salzes $KaO, SSeO_2$ durch Wasser in Selen und schwefligsaures Kali gespalten wird, welches letztere dann eine weitere Selenausscheidung hindert, und dass dem schwefligsauren Kali durch die Kohlensäure der Luft Kali entzogen wird, während das so entstehende saure schwefligsaure Kali mit dem Rest des Salzes KaO, S_2SeO_5 und KaO, S_2O_2 bildet. Ein etwaiger Luftgehalt des Wassers, in dem man die Ursache der Zersetzung vermuthen könnte, wäre nicht ausreichend, um die Ausscheidung einer so bedeutenden Menge Selen zu veranlassen, und ist überhaupt ohne wesentlichen Einfluss, wie folgende Parallelversuche ergeben:

1) Es wurde Wasser eine Stunde lang im Kochen erhalten, dann durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser schnell auf 13^0 abgekühlt. 0,5885 Grm. des Salzes, welches so lange neben Schwefelsäure gestanden hatte, dass es bei längerem Stehen nicht mehr an Gewicht verlor, wurden mit 170 C.C. dieses luftfreien Wassers übergossen, eine Viertelstunde stehen gelassen und ohne zu erwärmen, das Selen abfiltrirt, getrocknet und gewogen.

Es wurden 0,0585 Grm. davon erhalten = 9,94 p.C. der Substanz.

2) 0,606 Grm. desselben Salzes wurden mit 170 C.C. destillirtem Wasser übergossen, welches eine Woche im Keller gestanden hatte und ebenfalls die Temperatur 13^0 besass. Es wurde möglichst genau auf dieselbe Weise verfahren, wie bei dem ersten Versuche. Es wurden 0,0690 Grm. Selen erhalten = 11,39 p.C. der Substanz.

Das Salz enthielt im Ganzen zwischen 25 und 26 p.C. Selen, es wurde also durch Wasser mehr als ein Drittel des ganzen Selengehaltes abgeschieden.

Es wäre vom höchsten Interesse, unterselenigsaures Kali darzustellen, da es nicht ganz unwahrscheinlich ist, dass dieses durch Digestion mit Schwefelsilber in schwefelunterselenigsaures Kali übergeführt würde, welches isomer wäre mit dem selendithionigsauren Kali, von ihm aber dadurch sich unterschiede, dass bei allen Reactionen nicht das Selen, sondern der Schwefel aus ihm entlassen würde, z. B:

$$\left.\begin{matrix} Ka \\ SeO_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S \\ O \end{matrix} + AgO = AgS + \left.\begin{matrix} Ka \\ SeO_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O. \end{matrix}$$

Der Formel nach wäre es ferner denkbar, dass man durch Einwirkung von seleniger oder schwefliger Säure auf das unterselenigsaure Kali ein triselensaures (Se_3O_5) und durch Einwirkung desselben auf schwefelunterselenigsaures Kali oder durch Einwirkung von Schwefelsilber auf triselensaures Kali ein thiotriselensaures Kali erhielte, so dass man folgende Salze hätte:

$$\left.\begin{matrix} Ka \\ SO_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S \\ O \end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix} Ka \\ SO_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Se \\ O \end{matrix}$$

$$\left.\begin{matrix} Ka \\ SeO_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S \\ O \end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix} Ka \\ SeO_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Se \\ O \end{matrix}$$

$$\left.\begin{matrix} Ka \\ SO_2 \\ SO_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S \\ O \\ O \end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix} Ka \\ SO_2 \\ SO_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Se \\ O \\ O \end{matrix}$$

$$\left.\begin{matrix} Ka \\ SeO_2 \\ SeO_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S \\ O \\ O \end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix} Ka \\ SeO_2 \\ SeO_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Se \\ O \\ O. \end{matrix}$$

Indess ist es mir nicht gelungen, unterselenigsaures Kali darzustellen. Bei dem Erhitzen von Kalilauge mit Selen entsteht bekanntlich neben Selenkalium nicht unterselenigsaures, sondern selenigsaures Kali. Auch durch Einwirkung von saurem chromsauren Kali auf Selenkalium wird es nicht erhalten. Ich versuchte ferner es zu gewinnen, indem ich zu einer Lösung von Kaliumpolyselenür selenigsaures Silberoxyd oder selenigsaures Cadmiumoxyd fügte, damit nascirendes selenigsaures Kali mit gleichzeitig frei werdendem Selen in Berührung käme; es wurde indess nur Selenmetall, freies Selen und selenigsaures Kali erhalten.

Es scheint also dabei nicht einmal vorübergehend unterselenigsaures Kali gebildet zu werden, welches sogleich wieder von weiterem Metallsalz zersetzt würde; denn nach

Analogie der Zersetzung von unterschwefligsaurem und selendithionigsaurem Kali durch Metallsalze darf man erwarten, dass dann Selensäure gebildet werden würde:

$$KaO, Se_2O_2 + AgO = AgSe + KaO, SeO_3,$$

während die der Formel nach allerdings mögliche Reaction

$$3(KaO, Se_2O_2) + 2AgO = 2AgSe + 3(KaO, SeO_2) + SeO_2$$

wenig Wahrscheinlichkeit hat.

Analysen.

A. Selendithionigsaures Kali.

Reines selendithionigsaures Kali für die Analyse darzustellen ist unmöglich. Das Salz enthält stets unterschwefligsaures Kali (s. oben), welches wahrscheinlich mit ihm zusammen in dieselben Krystalle eingeht, und schwefligsaures Kali aus der Mutterlauge, welche in beträchtlicher Menge von den Krystallen eingeschlossen wird und auch durch das sorgfältigste Zerreiben und Abpressen nicht entfernt werden kann. Das Salz, welches zur Analyse dienen sollte, wurde zerrieben und so weit es möglich war, von der Mutterlauge befreit, dann unter einer Glocke neben Wasser stehen gelassen bis es durch Wasseranziehung ganz durchfeuchtet war, und nochmals abgepresst.

Aber auch durch dieses Verfahren gelang es nicht, das schwefligsaure Kali ganz zu entfernen. — Es konnte also nur ein Gemisch $KaO, SSeO_2 + x(KaO, S_2O_2) + y(KaO, SO_2)$ analysirt werden. Den ganzen Gehalt desselben an Schwefel und Kali zu bestimmen, hätte keinen Zweck gehabt, da man aus ihm und der gefundenen Selenmenge nur *unter der Annahme*, dass obige Salze in dem Gemisch enthalten wären, die Menge eines jeden von ihnen hätte berechnen, nicht aber die Richtigkeit der Annahme prüfen können, während es doch darauf ankam, nachzuweisen, dass ein Salz von der Zusammensetzung $KaO, SSeO_2$ den wesentlichen Bestand des analysirten Gemenges ausmache. Es kam daher vielmehr darauf an, Zersetzungen auszuführen, bei denen nur dieses Salz in Wirkung träte, während das unterschwefligsaure und schwefligsaure Kali nicht berührt wür-

den, wo dann von der Anwesenheit dieser Verunreinigungen hätte abstrahirt werden können.

Eine solche Zersetzung schien durch Erhitzen mit Cyanquecksilber ausführbar zu sein. Es wurde schon früher bemerkt, dass das zu untersuchende Selensalz mit Cyanquecksilber gekocht vollkommen zerlegt wird, indem es Selenquecksilber und schwefelsaures Kali erzeugt. Konnte nun nachgewiesen werden, dass diese beiden Producte dabei in gleichen Aequivalenten aufträten, so war dadurch die Zusammensetzung des Salzes dargethan:

$$KaO, SSeO_2 + HgCy + HO = HgSe + KaO, SO_3 + HCy.$$

Leider blieb indess dabei das unterschwefligsaure Kali nicht ganz unangetastet. Bei 20—30 Minuten langem Kochen wurde das Selensalz vollständig zersetzt, es mischte sich aber dem Selenquecksilber eine unbestimmte, d. h. je nach der Dauer des Kochens und der Concentration der Flüssigkeit variirende Menge von Schwefelquecksilber bei, während gleichzeitig eine äquivalente Menge Schwefelsäure gebildet werden musste, nach der Formel

$$KaO, S_2O_2 + HgCy + HO = HgS + KaO, SO_3 + HCy.$$

Wurde daher jedes Mal die Zusammensetzung des Niederschlags ermittelt und eine dem in ihm enthaltenen Schwefelquecksilber äquivalente Menge Schwefelsäure von der gefundenen abgezogen, so musste, wenn das Selensalz wirklich die angenommene Zusammensetzung hat, so viel Schwefelsäure übrig bleiben, als dem gefundenen Selenquecksilber äquivalent ist. Es wurde stets ein geringer Ueberschuss an Schwefelsäure erhalten, der grösstentheils durch Oxydation von schwefliger Säure während der Analyse gebildet sein musste, welche sich auch bei dem sorgfältigsten Arbeiten nicht ganz abwenden liess.

Die Zusammensetzung des Quecksilberniederschlags konnte durch directe Bestimmung seines Schwefelgehaltes ermittelt werden, ich halte diese jedoch für wenig sicher, da bei dem Auflösen desselben in Königswasser leicht etwas Schwefel der Beobachtung entgehen und ungelöst bleiben könnte, was bei dem niedrigen Aequivalent des Schwefels einen relativ bedeutenden Fehler veranlassen würde. Das *Selen lässt* sich in dem Niederschlage selbst nicht ohne

grossen Umweg bestimmen, da man, um aus einer Lösung, welche selenige Säure neben Quecksilberchlorid enthält, das Selen abzuscheiden, nothwendig erstere durch Chlor in Selensäure verwandeln muss, um erst das Quecksilber zu entfernen, und dann die Selensäure wieder in selenige Säure überzuführen und aus dieser das Selen zu fällen hat. Ich zog es daher vor, in einer besonderen Probe des Salzes das Selen zu bestimmen, daraus das in dem Niederschlage enthaltene Selenquecksilber und aus der Differenz das Schwefelquecksilber zu berechnen.

Ehe ich zu der Beschreibung der Analysen selbst übergehe, schicke ich noch einige Bemerkungen voraus.

Da durch Kochen mit Cyanquecksilber ein unbestimmter Theil des unterschwefligsauren Kalis zersetzt wird, so können die einzelnen Analysen in dem die Verunreinigungen betreffenden Theile keine Uebereinstimmung mit einander zeigen. Um diese herbeizuführen, schien es sich zu empfehlen, alles unterschwefligsaure Kali zu zersetzen, indem man nach längerem Kochen mit Cyanquecksilber schliesslich einige Tropfen Quecksilberchlorid oder Salzsäure zusetzte und noch einige Zeit erhitzte. Es verband sich dann zwar das überschüssige Quecksilberchlorid mit dem Selenquecksilber und Schwefelquecksilber, konnte jedoch nach dem Auswaschen des Niederschlags durch Digestion mit Kali und Cyankalium ausgezogen werden. Es stimmten dann allerdings die bei verschiedenen Analysen gefundenen Gewichte von $HgSe + HgS$ gut überein, Schwefelsäure aber wurde um ein beträchtliches zuviel und in sehr wechselnder Menge gefunden. Der Grund davon ist, dass die zugesetzte oder aus dem Quecksilberchlorid (durch die Reaction $KaO, S_2O_2 + HgCl + HO = HgS + KaO, SO_3 + HCl$) erzeugte Salzsäure schweflige Säure frei macht und diese mit Quecksilberchlorid Calomel und Schwefelsäure bildet; bei dem vorigen Verfahren fällt diese Fehlerquelle fort, da Cyanquecksilber und schwefligsaures Kali nicht auf einander wirken.

Will man die Zersetzung nicht mit Quecksilber-, sondern mit Silbersalz vornehmen, so muss man eine ammoniakalische Lösung desselben anwenden, damit nicht die

freiwerdende Säure einen Theil des Salzes unter Ausfällung von Selen und Entweichen von schwefliger Säure zersetzt. Eine zuverlässige Schwefelsäurebestimmung kann aber auf diese Weise nicht ausgeführt werden, weil die Entfernung des überschüssigen Silbers, welche dieser vorausgehen muss, eine neue Filtration nöthig macht, also eine neue Gelegenheit zur Oxydation von schwefliger Säure bietet, und weil die bei der Analyse gebildete beträchtliche Menge von Ammoniaksalz die völlige Entfernung des Silbers erschwert und die gänzliche Ausfällung der Schwefelsäure durch Barytsalz unmöglich macht. Es wurde daher die Zersetzung mit Silbersalz nur benutzt, um neben einer directen Bestimmung auf indirectem Wege den Gehalt des analysirten Salzgemenges an Selen festzustellen.

Zu allen Analysen wurde Salz von derselben Darstellung angewandt, welches nach dem Trocknen gut gemischt worden war und so lange neben Schwefelsäure gestanden hatte, bis das Gewicht einer Probe desselben sich nicht mehr änderte.

1) Directe Bestimmung des Selens. 0,6065 Grm. Substanz wurden in einem Kolben mit so viel siedendem Wasser übergossen, dass derselbe bis an den Hals gefüllt war, und aus einem Apparate, welcher bereits eine Stunde im Gange war, also keine Luft mehr enthalten konnte, gut gewaschene schweflige Säure eingeleitet, um das Selen zu fällen (s. oben). Das Wasser war vorher ausgekocht, damit nicht Schwefelsäure gebildet, unterschwefligsaures Kali unter Schwefelabscheidung zersetzt würde. Der Kolben wurde verstopft und so lange stehen gelassen, bis das Selen sich geschwärzt und abgesetzt hatte, und selbiges auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 98° getrocknet und gewogen. Es wog 0,1550 Grm. oder 25,56 p.C. der angewandten Substanz. Das Filtrat gab mit Salzsäure erhitzt eine deutliche rein gelbe Trübung von Schwefel.

Da es vielleicht zweifelhaft erscheinen könnte, ob das so erhaltene Selen absolut schwefelfrei sei, so wurde das Selen noch auf indirectem Wege bestimmt.

2) 0,3270 Grm. Substanz wurden mit überschüssiger ammoniakalischer Lösung von Chlorsilber übergossen, um-

geschwenkt, bis kein ungelöstes Salz mehr zu bemerken war, so viel Essigsäure zugefügt, dass sich Chlorsilber dem schwarzen Niederschlage beimischte, dann wieder Ammoniak bis zur Lösung des Chlorsilbers. Wärme wurde nicht angewandt. Es werden bei diesem Verfahren das Selensalz vollständig, das unterschwefligsaure Kali zum Theil zersetzt, unter Abscheidung von Selensilber und Schwefelsilber.

Der Niederschlag wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit, zuletzt mit heissem Wasser ausgewaschen und bei 105° getrocknet. Er wog 0,3405 Grm. Dann wurde er sammt dem Filter mit concentrirter Salpetersäure behandelt und das Silber als Chlorsilber gefällt und gewogen. Es wurden 0,3360 Grm. Chlorsilber erhalten. 100 Substanz gaben 104,13 Ag(S, Se) und 102,75 AgCl.

Daraus berechnen sich 25,69 Selen auf 100 Substanz.

3) Auf gleiche Weise gaben 0,5440 Substanz 0,5445 Ag(S, Se) und 0,5340 AgCl oder 100 Substanz gaben 100,09 Ag(S, Se) und 98,16 AgCl. Daraus berechnen sich 25,56 p.C. Selen.

Die Analysen 2 und 3 bestätigen also das Ergebniss der directen Selenbestimmung.

25,56 Selen sind äquivalent 89,85 HgSe, 74,90 BaO, SO_3 und 10,29 Schwefel.

Es müssen also bei einer Zersetzung des Salzes KaO, $SSeO_2$ durch Cyanquecksilber 100 Substanz 89,85 Selenquecksilber geben, und was der Quecksilberniederschlag mehr wiegt, muss Schwefelquecksilber sein, herstammend aus unterschwefligsaurem Salz. Berechnet man die diesem Schwefelquecksilber äquivalente Menge schwefelsauren Baryts und zieht dieselbe von dem gefundenen ab, so sollen 74,90 schwefelsaurer Baryt übrig bleiben. — Dabei ist vorausgesetzt, dass das analysirte Salz nicht schon von vorn herein Schwefelsäure enthält. Um zu prüfen, ob diess der Fall wäre, wurden

4) 1,0295 Grm. Substanz in einem Kolben mit kochendem Wasser übergossen und durch Salzsäure zersetzt. Das Filtrat gab, mit Chlorbaryum versetzt, 0,0205 Grm. BaO, SO_3. Oder 100 Substanz gaben 1,99 schwefelsauren Baryt, der

demnach bei den folgenden Analysen von dem gefundenen als schon von Anfang vorhanden in Abzug zu bringen ist.

5) 0,5365 Substanz wurden in einen trocknen enghalsigen Kolben geschüttet und mit ausgekochter siedender Lösung von 1 Grm. Cyanquecksilber übergossen. Nachdem seine Oeffnung, um den Luftwechsel zu vermeiden, durch ein hineingesetztes Trichterchen verschlossen war, wurde der Kolben schief gestellt und im Sandbade 20 bis 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Der entstandene Niederschlag, welcher sich sehr gut absetzte, wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt, möglichst schnell mit heissem ausgekochten Wasser ausgewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen. Sein Gewicht betrug 0,5000 Grm. Das Filtrat, welches in einem Kolben aufgefangen war, wurde zum Sieden erhitzt und, ohne anzusäuern, mit Chlorbaryum gefällt. Der Niederschlag, bestehend aus schwefelsaurem, unterschwefligsauren und schwefligsauren Baryt, welcher sich sehr gut absetzte, wurde durch Decantation ausgewaschen, mit der Vorsicht, dass möglichst wenig von ihm auf das Filter kam, dann, nachdem alles Cyanquecksilber entfernt war, mit verdünnter Salzsäure gekocht und anfangs durch Decantation, schliesslich auf dem Filter völlig ausgewaschen und geglüht. Er wog 0,4410 Grm.

Es gaben also 0,5365 Substanz 0,5000 Hg(Se, S) und 0,4410 BaO, SO_3 oder

100 Substanz 93,20 Hg(SeS) und 82,20 BaO, SO_3.

Die 93,20 Hg(SeS)

enthielten 89,85 HgSe — Gefunden 82,20 BaO, SO_3

also 3,35 AgS. Diesen sind äquivalent 3,36 } BaO, SO_3

Schon anfangs vorhanden 1,99 }

Statt 74,90 BaO, SO_3 erhalten 76,85 BaO, SO_3.

6) In derselben Weise gaben:

0,5635 Substanz 0,5140 Hg(SeS) und 0,4640 BaO, SO_3

oder 100 „ 91,22 „ „ 82,34 „

Die 91,22 Hg(SeS)

enthielten 89,85 HgSe — Gefunden 82,34 BaO, SO_3

also 1,37 HgS. Diesen sind äquivalent 1,38 } „

Von Anfang vorhanden 1,99 } „

Statt 74,90 BaO, SO_3 erhalten 78,97 „

7) 0,5435 Grm. Substanz gaben 0,5120 Grm. Hg(SeS) und 0,4555 Grm. BaO,SO_3, oder

100 Grm. Substanz gaben 94,20 Grm. Hg(SeS) und 83,81 Grm. BaO,SO_3.

Die 94,20 Hg(SeS)
enthielten 89,85 HgSe. Gefunden 83,81 BaO,SO_3
also 4,35 HgS. Diesen sind äquivalent 4,37 „
Von Anfang vorhanden 1,99 „
Statt 74,90 BaO,SO_3 erhalten 77,45 „

		1.	2.	3.
100 Subst. gab. also BaO,SO_3	statt 74,90	76,85	78,97	77,45
oder Schwefel	statt 10,287	10,554	10,845	10,642

Im Mittel wurden also statt 10,287 p.C. Schwefel, welche den gefundenen 25,56 p.C. Selen äquivalent wären, gefunden 10,680 p.C. Schwefel, oder auf ein Aequivalent Selen nicht ganz $1\frac{1}{26}$ Aeq. Schwefel, was mit der Formel $KaO,SSeO_2$ hinlänglich genau übereinstimmt, zumal wenn man bedenkt, dass die unvermeidliche Oxydation von schwefliger Säure während der Analyse ein Zuviel an Schwefelsäure erzeugen musste; dass eine Spur von dem unterschwefligsauren Baryt unzersetzt bleiben und durch Glühen in schwefelsauren Baryt übergegangen, mit gewogen werden konnte; endlich, dass das Salz Spuren des Salzes $KaO,SeSeO_5$ enthalten musste, welches vor ihm aus derselben Flüssigkeit krystallisirt war, und dass dieses bei der Zersetzung durch Cyanquecksilber auf ein Aequivalent Selenquecksilber zwei Aequivalente Schwefelsäure statt eines liefern musste.

Der Kaligehalt des Salzes, welcher nicht bestimmt wurde, ergiebt sich mit völliger Sicherheit aus der Bildung desselben und daraus, dass es, mit Schwefelsilber digerirt, in unterschwefligsaures Kali übergeht.

B. Selentrithionsaures Kali.

Die Analyse dieses Salzes gestaltete sich weit einfacher, weil dasselbe rein erhalten werden konnte. Es wurde aus einer concentrirten Lösung von $KaO,SSeO_2$, welche mit neutralem schwefligsauren Kali versetzt war, durch eine

concentrirte Lösung von seleniger Säure in zarten Krystallchen gefällt, auf einem kleinen Filter gesammelt, vier Mal mit kaltem Wasser ausgewaschen und abgepresst. Das lufttrockne Salz verlor über Schwefelsäure oder bei 100° getrocknet nicht an Gewicht. Es wurde bei der Analyse in einem kleinen Becherglase mit Wasser übergossen, in welchem es sich klar löste. Dann wurde eine Lösung von Chlorsilber in Ammoniakflüssigkeit hinzugesetzt, das Glas mit einem Uhrschälchen bedeckt und in ein heisses Wasserbad gesenkt. Nachdem die Flüssigkeit (in Folge ihres Ammoniakgehaltes) kurze Zeit gekocht hatte, wodurch sich das ausgeschiedene Selensilber zusammenballte, so dass die Flüssigkeit sich klärte, wurde geprüft, ob neuer Zusatz von Silberlösung noch eine Trübung erzeugte, und, wenn diess der Fall war, das obige Verfahren wiederholt, bis alles Salz zersetzt war. Die Flüssigkeit wurde hierauf, vor dem Licht geschützt, abkühlen gelassen, dann durch ein gewogenes Filter decantirt, das Selensilber mehrmals mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit ausgewaschen und endlich selbst auf das Filter gebracht. Dann wurde es auf dem Filter, bis alles Chlorsilber ausgezogen war, mit verdünntem Ammoniak schliesslich mit heissem Wasser gewaschen, bei 105° getrocknet und zwischen Uhrgläsern gewogen. Das Filtrat wurde, um das Chlorsilber zu entfernen, in einer Schale zur Trockne gedampft, wobei sich kein weiteres Selensilber mehr abschied. Dann wurde mit Wasser aufgenommen, etwas Salzsäure zugesetzt, filtrirt und im Filtrat die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit gab stets, mit Schwefelwasserstoff versetzt, eine geringe Trübung von Selen und Schwefel, herrührend von seleniger und schwefliger Säure. Das verwandte Material enthielt also noch geringe Mengen von selenigsaurem und schwefligsaurem Kali und von $KaO, SSeO_2$.

Bei mehreren Analysen wurde das gewogene Selensilber nebst dem Filter mit concentrirter Salpetersäure behandelt und das Silber als Chlorsilber bestimmt. Das Gewicht des letzteren entsprach stets genau dem des Selensilbers, dieses *war* also rein.

So wurden folgende Resultate erhalten:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Substanz	0,5515	0,5560	0,5925	0,7289	0,5420	0,5035
AgSe	0,5015	0,5035	0,5415	0,6670	0,4960	0,4620
BaO, SO_3		0,7950			0,7575	0,7065

1 und 2 war Salz von derselben Darstellung; es war nicht ausgewaschen, sondern nur abgepresst und in Folge dessen weniger rein; es wurde an der Luft etwas feucht und musste daher vor der Analyse über Schwefelsäure getrocknet werden. Zu den Analysen 3 bis 6 wurde Salz von einer und derselben Darstellung verwandt, welches in der oben angegebenen Weise hergerichtet war. Das Kali wurde in einer besonderen Probe desselben bestimmt. Diess wurde mit concentrirter Salpetersäure übergossen und in schief gestelltem Kölbchen im Wasserbade erwärmt, bis das Anfangs ausgeschiedene Selen ganz gelöst war, dann in einem Platinschälchen zur Trockne gedampft, die selenige Säure und überschüssige Schwefelsäure verjagt, geglüht, zuletzt unter Zusatz von kohlensaurem Ammon, und gewogen. Mit Schwefelsäure befeuchtet und nochmals geglüht, änderte das schwefelsaure Kali sein Gewicht nicht. 0,4595 Substanz gaben 0,2540 schwefelsaures Kali.

Nach diesen Analysen ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

	Aeq.	Berechnet.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Se	39,75	25,03	24,46	24,35	24,59	24,65	24,61	24,68	
S_2	32,00	20,16		19,63			19,19	19,23	
Ka	39,00	24,57							24,77
O_6	48,00	30,23							
	158,75	100,00							

Nimmt man aus den Analysen 3 bis 7 die mittleren Werthe, so ergiebt sich:

	Berechnet.	Gefunden.
Se	25,03	24,63
S	20,16	19,21
Ka	24,57	24,77
O	30,23	30,23
	100,00	98,84

Es ist mehrfach erwähnt worden, dass aus einer Lösung von Selen in schwefligsaurem Kali zuerst, ehe noch das Salz $KaO, SSeO_2$ auftritt, immer Krystalle von KaO, S_2SeO_5 erhalten werden, untermischt mit solchen von schwefelsaurem

Kali. Dieselben können durch blosses Abpressen leicht von jeder anderen Beimischung, als dem schwefelsauren Kali, vollkommen frei erhalten werden, dieses aber ist ihnen in reichlicher Menge beigemischt. Zwei Proben solcher Krystalle von verschiedenen Krystallisationen wurden der Analyse unterworfen. Sie gaben folgende Resultate:

	1.	2.
Substanz	0,2955	0,4635
AgSe	0,2470	0,3965
BaO, SO_3	0,4335	0,6675

oder in Procenten:

Substanz	100,00	100,00
AgSe	83,59	85,54
BaO, SO_3	146,70	144,01

Das Selensilber gab, in Chlorsilber verwandelt, auch hier genau das richtige Resultat, war also rein.

Berechnet man, indem man die Formel KaO, S_2SeO_5 zu Grunde legt, aus dem gefundenen Selensilber die entsprechende Menge von schwefelsaurem Baryt, so muss der gefundene Ueberschuss aus schwefelsaurem Kali herstammen. Es berechnet sich

für	83,59	85,54	AgSe
	131,82	134,90	BaO, SO_3.
Gefunden	146,70	144,01	„
	14,88	9,11	BaO, SO_3 aus KaO, SO_3.

Berechnet man für diese Differenzen 14,88 und 9,11 das Aequivalent an schwefelsaurem Kali so erhält man

11,11 6,80 KaO, KO, SO_3.

Aus dem Selensilber hingegen berechnen sich

89,81 91,91 KaO, S_2SeO_5.

Das analysirte Salz enthielt also in 100 Theilen:

	1.	2.
KaO, S_2SeO_5	89,81	91,91
KaO, SO_3	11,11	6,80
	100,92	98,71

II.

Ueber die Fabrication der Soda nach dem Leblanc'schen Verfahren

hat A. Scheurer-Kestner eine Reihe theoretischer Untersuchungen angestellt, deren wesentlichste Resultate die folgenden sind. (Compt. rend. t. **57**, p. 1013, t. **58**, p. 501 und t. **59**, p. 659.)

Calciumoxysulfür. Die Annahme es finde zwischen den unlöslichen schwefelhaltigen Theilen der rohen Soda und den Lösungen des kohlensauren Natrons durchaus keine Reaction statt, liess Dumas vermuthen, dass eine im Wasser unlösliche Verbindung von Schwefelcalcium mit Calciumoxyd existire. Das Schwefelcalcium selbst ist aber nur sehr wenig löslich in Wasser. 1 Th. durch Glühen von schwefelsaurem Kalk mit Kohle dargestelltes Schwefelcalcium löst sich bei 12,6° in 12500 Th. Wasser. Das Schwefelcalcium war zu diesem Versuche durch Waschen mit Alkohol von der kleinen dasselbe stets begleitenden Menge von Polysulfureten gereinigt worden.

Das reine Schwefelcalcium setzt sich in Berührung mit Lösung von kohlensaurem Natron nur sehr langsam vollständig in Schwefelnatrium und kohlensauren Kalk um. Behandelt man gleichzeitig und unter denselben Bedingungen rohe gepulverte Soda sowie ein berechnetes Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefelcalcium mit Wasser, so enthalten die in gleichen Zeiten entstehenden Lösungen dieselbe Menge Schwefelnatrium.

Die Annahme eines unlöslichen Calciumoxysulfürs ist daher nicht nothwendig, um zu erklären warum die Rückstände nicht auf die rohe Sode einwirken; man gelangt zu demselben Resultate, wenn man die rohe Sode lange Zeit in Berührung mit Wasser hält. Die dabei entstehende Lösung ist reicher an Schwefelnatrium, die unlöslichen Rückstände enthalten aber nicht mehr Kalk. Die Bestimmung des Kalks, des Schwefels und der Kohlensäure zeigt, dass man es mit einem Gemenge von kohlensaurem Kalk und Schwefelcalcium zu thun hat. In diesem Falle nimmt auch

die Kausticität der Flüssigkeit beträchtlich zu und es ist demnach das kohlensaure Natron durch das aus dem Kalke sich nach und nach bildende Kalkhydrat zersetzt worden. Wäre der Kalk mit dem Schwefelcalcium zu Oxysulfür verbunden, so müsste sich das Schwefelnatrium im Verhältniss zum Aetznatron vermehren, während der Versuch das Gegentheil zeigt.

In der Lösung enthaltenes Aetznatron. Die Gegenwart von Aetznatron in den Lösungen roher Soda führte zur Annahme der Präexistenz desselben vor der Einwirkung des Wassers; es war diess eine nothwendige Folge der Hypothese vom Oxysulfür. Gossage dagegen, welcher fand, dass Alkohol aus der rohen Soda kein Aetznatron auszieht, schloss, dass sich dieser Körper erst bei Einwirkung des Wassers bilde und also kein Oxysulfür existiren könne. Kynaston hat, um die Schwierigkeit zu umgehen, angenommen, es bilde sich die unlösliche Verbindung von kohlensaurem Kalk und Schwefelcalcium gleichzeitig mit dem Aetznatron durch Einwirkung des Wassers. Die Abwesenheit von Aetznatron im Alkohol beweise nur, dass die rohe Soda kein Natronhydrat enthalte, während sie sehr gut Natronanhydrid enthalten könne, welches in Alkohol unlöslich ist.

Da aber bewiesen ist, dass kein Calciumoxysulfür besteht, so kann man annehmen, dass sich das Aetznatron erst nach der Einwirkung des Wassers bildet, was sich in der That aus der Bestimmung der Kohlensäure in der rohen Soda ergibt; man findet nämlich stets mehr Kohlensäure als zur Sättigung des Natrons nöthig ist. Ein Theil des Kalks bleibt unangegriffen. Die theilweise Zersetzung des bei Darstellung der rohen Soda im Ueberschuss angewendeten kohlensauren Kalks gibt Aufschluss über die Unterschiede in der Kausticität der Sodasorten von verschiedenen Darstellungen. Ein evidenter Beweis aber für Bildung des Aetznatrons während der Lösung in Wasser ist der, dass das Wasser derselben rohen Soda die ganze Menge des Natriums mit verschiedenen Mengen von Aetznatron entzieht und dass diese Unterschiede nur von der Zeit abhängen während welcher die unlöslichen Rückstände mit den Lösungen in Berührung sind.

Ursprung der löslichen Sulfüre. Gossage und Kynaston glaubten, dass die löslichen Sulfüre in den Lösungen der rohen Soda als Calciumpolysulfurete präexistirten, und dass es genüge während der Darstellung der Soda die Bildung dieser Polysulfurete zu vermeiden, um reinere Lösungen zu erhalten. Die Polysulfurete müssten sich aber in Alkohol lösen, während gut bereitete Soda nur Spuren (0,005—0,006 p.C. von 100 roher Soda) von Einfach-Schwefelnatrium an Alkohol abgiebt, viel weniger als man dann in den Lösungen derselben mit Alkohol gewaschenen Soda findet.

Das Schwefelnatrium in den Lösungen roher Soda rührt hauptsächlich von der theilweisen Doppelzersetzung zwischen dem Schwefelcalcium und dem gelösten kohlensauren Natron her. Die Polysulfurete aber, welche in den Theilen einer zu hoch erhitzten rohen Soda enthalten sind, existiren darin nicht als Kalk- sondern als Natronverbindungen. Natrium und Schwefel sind in dem Verhältniss des zweifach Schwefelnatriums vorhanden, wie die Analyse der alkoholischen Lösung dieser Soda beweist und dieses Disulfür bildet sich durch Reduction des kohlensauren Natrons durch Schwefelcalcium in hoher Temperatur.

$$2Ca_2S + Na_2CO_3 = Na_2S_2 + CO + 2Ca_2O.$$

Rohe Soda, welche Disulfür enthält, giebt Lösungen mit sehr viel Aetznatron und dieser Ueberschuss des Aetznatrons entsteht durch den Kalk, der sich zu gleicher Zeit mit dem Natriumdisulfür bildet. Auch enthält oft zu hoch erhitzte Soda Aetznatron, das durch Reduction des Carbonats durch Kohle entstanden ist.

Man kann also kurz sagen. Es bedarf der Annahme eines Calciumoxysulfürs nicht, um die Reactionen zwischen den Lösungen der rohen Soda und dem unlöslichen Rückstand zu erklären. Dieser Rückstand ist ein Gemenge von Carbonat und Sulfür oder von Carbonat, Oxyd und Sulfür des Calciums. Das Aetznatron in den Lösungen roher Soda entsteht durch Einwirkung des Kalkhydrats der unlöslichen Rückstände auf das kohlensaureNatron; wenn aber die rohe Soda zu hoch erhitzt worden ist, so kann sie Aetznatron enthalten, welches sich durch Einwirkung von Kohle auf kohlensaures Natron bildete. Die löslichen Sulfüre rühren

von einer theilweisen durch das Wasser vermittelten Wirkung des kohlensauren Natrons und des Schwefelcalciums her. Zu hoch erhitzte rohe Soda enthält Natriumpolysulfurete, nie aber Calciumpolysulfurete.

Umwandlung des schwefelsauren Natrons in kohlensaures. Bei der Sodafabrikation findet zuerst Reduction des Natronsulfats durch die Kohle unter Entwicklung von Kohlensäure, wie schon Unger unzweifelhaft dargethan hat, dann Umsetzung des Schwefelnatriums mit kohlensaurem Kalk und endlich eine theilweise Reduction (welche beim Erkalten der Masse aufhört) des in Ueberschuss angewendeten kohlensauren Kalks durch die vorhandene Kohle unter Entwickelung von Kohlenoxyd statt.

Wenn man Mischungen verschiedener Verhältnisse von getrocknetem Schwefelnatrium und kohlensaurem Kalk bis zur Rothgluht erhitzt, so giebt das Glühproduct an Wasser eine dem angewendeten Kalkcarbonat proportionale Menge kohlensaures Natron ab. Hat man den kohlensauren Kalk im Ueberschuss angewendet (mehr als 1 Aeq. auf 1 Aeq. NaS) so findet man sämmtliches Schwefelnatrium umgewandelt und die Flüssigkeit enthält Aetznatron; im entgegengesetzten Falle ist die Menge des kohlensauren Natrons der des angewendeten Kalkcarbonats äquivalent und die Lösung ist frei von Aetznatron. Das Aetznatron rührt also von einer Umwandlung des im Ueberschuss angewendeten kohlensauren Kalks in Aetzkalk her. Diese Umwandlung geht gegen das Ende der Operation durch Einwirkung der Kohle auf den kohlensauren Kalk vor sich und bei einer höheren Temperatur als die ist, bei welcher das schwefelsaure Natron zersetzt wird. Sie ist aber gerade deshalb von Wichtigkeit, weil man durch das Auftreten von Kohlenoxyd, welches mit blauer Flamme aus der Schmelze abbrennt, sieht, dass der Process durch Bildung des kohlensauren Natrons beendigt, ja eigentlich schon zu weit vorgeschritten ist. Man pflegt dann auch die Schmelze beim Beginn dieser Kohlenoxydentwicklung aus dem Ofen zu entfernen, um sie erkalten zu lassen, wo dann diese Entstehung von Aetzkalk aufhört.

Beim Glühen von Gemengen, die auf 80 Grm. Schwe-

felnatrium 50, 85, 110 und 130 Grm. kohlensauren Kalk (I, II, III, IV.) enthielten, gab die Analyse der Auszüge mit Wasser Folgendes.

	I.	II.	III.	IV.
Schwefelnatrium	36,4	9,8	0,3	0,3
Kohlensaures Natron	53,5	89,1	86,9	79,9
Schwefelsaures Natron	10,1	1,1	5,7	5,8
Natronhydrat	—	—	7,1	14,0

Die mit überschüssigem Kalk erhaltenen Flüssigkeiten haben die grösste Aehnlichkeit mit den Lösungen roher Soda; sie enthalten wie diese kleine Mengen Schwefelnatrium und Natronhydrat in ähnlichen Verhältnissen. Aus dem Versuche I. sieht man, dass selbst bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Schwefelnatrium, wodurch die Bildung eines Calciumoxysulfürs ausgeschlossen wird, eine dem zersetzten kohlensauren Kalk entsprechende Menge kohlensaures Natron entsteht.

Die Anwendung eines Ueberschusses von kohlensaurem Kalk in der Praxis ist ausser dem oben angegebenen Grunde also schon deshalb nothwendig, weil das Schwefelnatrium in der Rothgluht nicht durch Aetzkalk, sondern nur durch kohlensauren Kalk zersetzt wird, dieser aber zum Theil seine Kohlensäure verliert, ehe alles schwefelsaure Natron in Sulfür umgewandelt ist, also der Fall eintreten könnte, dass das zuletzt gebildete Schwefelnatrium gar nicht mehr in Berührung mit kohlensaurem Kalk käme.

Es scheint als könnte man die allmählichen Umwandlungen der ursprünglichen Substanzen ganz leicht verfolgen und zu einer passenden Zeit alles Sulfat in Sulfür umgewandelt finden. Dem ist aber nicht so; denn die Zersetzung des Sulfats durch Kohle findet bei einer viel höheren Temperatur statt als die ist, bei welcher sich das Natriumsulfür und der kohlensaure Kalk zersetzen und ausserdem tauschen beide in dem Augenblicke, wo das Natriumsulfür entsteht, sogleich ihre Bestandtheile um.

Man kann demnach unter Berücksichtigung der gewöhnlich angewendeten Gewichtsverhältnisse den Process der Sodabereitung durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$5Na_2SO_4 + 10C = 5Na_2S + 10CO_2$$
$$5Na_2S + 7CaCO_3 = 5Na_2CO_3 + 5CaS$$
$$2CaCO_3 + 2C = 2CaO + 4CO,$$

welche 98,3 kohlensauren Kalk und 16,8—20,2 Kohle auf 100 Theile schwefelsaures Natron erfordern.

Aus diesen Untersuchungen geht also hervor, dass die im Sodaofen stattfindende Reaction eine sehr einfache ist und dass es der Hypothese eines Calciumoxysulfürs nicht bedarf. Es widerspricht ihr die Bildung von Aetznatron während der Auflösung der rohen Soda im Wasser und die Anwesenheit des Aetzkalks in den dabei bleibenden Rückständen. Die löslichen Sulfüre, welche sich in der rohen Soda finden, rühren von einer theilweisen Doppelzersetzung her, welche zwischen diesen und dem sehr wenig löslichen Calciumsulfür stattfindet.

Schlecht bereitete rohe Soda kann Einfach- sowie auch Mehrfach-Schwefelnatrium enthalten. Wenn das Umrühren oder die Mischung unvollständig gewesen ist, so entgeht ein Theil des Monosulfürs der Wirkung des Kalksteins oder war die Hitze zu hoch, so entstehen Natriumpolysulfürete durch Reduction und Doppelzersetzung zwischen kohlensaurem Natron und Schwefelcalcium. Diess sind zwei Klippen, die man, um möglichst wenig gechwefelte Flüssigkeiten zu erhalten, vermeiden muss.

III.

Neue Ergebnisse der Complementär-Colorimetrie.

Von

A. Müller.

1) Kupferlösungen.

Bereits vor 10 Iahren habe ich mitgetheilt, dass die Färbung der bekannten lasurblauen Lösung des Kupferoxyds in Ammoniak qualitativ und quantitativ wechsle, je *nach der chemischen* Masse des Ammoniaks, und auch durch

Gegenwart von Ammoniaksalzen beeinflusst werde. Neuerdings mit verbesserter Methode angestellte Untersuchungen bestätigen im Ganzen meine früheren Beobachtungen und lassen einige weitere Eigenthümlichkeiten des Kupferoxyds erkennen.

Je weniger Ammoniak (und Ammoniaksalz) in einer Cuprammoniumsulfatlösung enthalten ist, um so mehr Violet ist dem Blau beigemischt; im Gegentheil d. h. durch steigenden Gehalt an Ammoniak und dessen Salzen nimmt das Blau einen grünen Schein an und gewinnt zugleich an Intensität.

Ein wenigstens dem Farbeton nach umgekehrtes Verhalten findet in den durch Rohrzucker oder Weinsäure vermittelten alkalischen Lösungen des Kupferoxyds statt; diese sind bei schwächerer Alkalescenz mehr grün als bei stärkerer.

Die sogenannte Fehling'sche (Zuckertitrirungs-) Kupferlösung zeigte (längere Zeit nach der Bereitung, aber anscheinend völlig conservirt) in 2 Proben, von denen die eine mit halber Concentration dargestellt war, übereinstimmend $\left(\text{wie } 99{,}35 \text{ zu } \frac{200{,}55}{2}\right)$ im Vergleich mit ammoniakalischem Cuprammoniumsulfat von gleichem Farbenton (1,181 Grm. Kupferoxyd und 4,74 Grm. freies von Schwefelsäure nicht gebundenes Ammoniak in 100 C.C. Lösung) eine Intensität, welche im Verhältniss von 1 zu 3,26 geringer war.

Eine andere Probe war bei gleicher Nuance im Verhältniss von 1,20 zu 1,00 intensiver als vorgenannte Tartratlösungen, setzte aber bei Verwahrung im warmen Zimmer binnen drei Wochen einen voluminösen hellblauen Niederschlag ab.

Kupfervitriollösung ist grüner als die grünste bis jetzt untersuchte ammoniakalische Kupferlösung; sie ist bekanntlich verhältnissmässig schwach gefärbt, ungefähr $\frac{1}{50}$ so stark als Cuprammonium von gleichem Kupfergehalt, und wird sich mit schwach alkalischer Tartratlösung vergleichen lassen.

In den verschiedenen Nuancen, von stark ammoniakalischer Lösung beginnend, *complementirt das Kupferoxyd* (bei directem Sonnenlicht) *vollständig die Lösungen des Eisenrhodanids, Ferridacetats, des basischen Chromalauns und der Caramelgruppe.* Die Farbenintensität dieser Verbindungen kann also durch diejenige der complementirenden Kupferlösung gemessen und ausgedrückt werden. Reines Cuprammoniumsulfat ($CuO.H_3N.SO_3$) complementirt wahrscheinlich reines Platinchlorid; wenigstens gab eine Cuprammoniumsulfatlösung mit 1 Aequivalent Kupfervitriol plus 1,6 Aequivalent Ammoniak ein nur schwach grünliches Neutralisationsbild.

In vollkommen neutralem Ferridecetat ($Fe_2O_3 3\bar{A}$) *wird höchst wahrscheinlich* 1 *Aequivalent Eisen* (Fe) *genau durch* 1 *Aequivalent Kupfer* (Cu) *in ammoniakalischer Sulfatlösung colorimetrisch neutralisirt;* in den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen (mit 20 Mm. Kupfervitriollösung von 0,460 Grm. Kupferoxyd und 2,047 Grm. Ammoniak in 100 C.C. Lösung) ist die Intensität des Ferridacetats im Verhältniss von 285 zu 270 zu gross gefunden worden, vielleicht weil die Eisenlösung ein wenig basisches Salz enthielt. *Ich habe Ursache für Lösungen anderer Metalle und deren Verbindungen ähnliche einfache Beziehungen zwischen Aequivalentgewicht und colorimetrischer Wirkung zu vermuthen.*

2) Caramelgruppe.

Qualitativ sehr nahe stehen sich das Braun des Rohrzuckersyrups, des Trommer'schen (mit Weinsäure dargestellten) Runkelrübensyrups, des bayerischen Bieres, des gewöhnlichen Absuds von geröstetem Kaffee, des alkalischen Weizenkleiextractes (nach vorhergegangener Extraction mit verdünnter Salzsäure), des durch Alter braun gewordenen Brasilienholzextractes, des Molybdänchlorürs (aus Molybdänsäure mittelst Salzsäure und Zink) und der durch Staub beim Einkochen gebräunten Phosphorsäure. Die Nuancen fallen in das Bereich der basischen Ferridacetatlösungen. 7 Jahr alte alkoholische Gerbsäurelösung hatte fast gleiche Farbe mit Platinchlorid, während dem entgegengesetzt ebenso alter Urin, der mit Salpetersäure versetzt der freiwilligen Concentrirung überlassen gewesen war, die mehr rothe Nuance des

neutralen Ferridacetats besass. Die Intensitäten all dieser Lösungen, deren brauner Farbstoff chemisch noch so gut als gar nicht gekannt ist, können relativ durch diejenigen der sie complementirenden ammoniakalischen Kupferlösungen gemessen und insbesondere kann also *die Braunfärbung des Rohzuckers und des Zuckersyrups durch die Procent- (oder Aequivalent-) Constante einer Kupferlösung qualitativ und quantitativ gekennzeichnet werden.* Das Caramelbraun wird neutralisirt durch das Blau einer Kupferlösung, welche in 100 C.C. enthält: 2,36 Grm. Kupferoxyd (als Sulfat) und 2,01 Ammoniak, mit geringer Vermehrung oder Verminderung des letzteren für röthliche oder gelbliche Nuancen. 5,5 Mm. ist eine passende Höhe der complementirenden Flüssigkeitsschicht.

3) Platinchlorid

besitzt eine dem Caramelbraun ähnliche Färbung, enthält aber etwas weniger Roth oder ist, mit anderen Worten, reiner gelb. Seine colorimetrische Wirkung ist bei Berechnung auf Aequivalent etwas grösser als die des schwach ammoniakalischen Cuprammonium, von dem es nahezu neutralisirt wird. Bei längerem Stehen, besonders in verdünnter (wässriger) Lösung bleicht es bekanntlich auffallend. Dieses Lichterwerden, welches von einer grünlichen Nuancirung begleitet ist, findet in weit geringerem Grade statt, wenn das Platinchlorid an Chlorkalium oder Chlornatrium gebunden ist (Chlorammonium schützt weniger) und wird noch mehr verhütet durch Gegenwart von vieler Salzsäure oder Chlornatrium. Die ursprüngliche Färbung wird qualitativ und quantitativ durch Behandlung der gebleichten Lösungen mit Chlorgas wieder hergestellt, so dass die colorimetrische Prüfung der Lösungen bis zu hundertfacher Verdünnung eine fast genau gleiche Constante ergiebt. Das Lichterwerden hängt wohl damit zusammen, dass aus (wasserfreiem Chlorid allmählich salzsaures Oxyd entsteht; ähnliche Erscheinungen finden wir beim Eisenchlorid und Kobaltchlorür. Eigenthümlich ist indess die wiederherstellende Wirkung des Chlors; sie erinnert lebhaft an disponirende Kraft oder Polarisation.

Meine colorimetrischen Untersuchungen über das Pla-

tinchlorid haben zum Zweck die quantitative Bestimmung des Kalium- neben Natrium zu vereinfachen; es erübrigt noch, das Verhalten des Platinchlorids in alkoholischer Lösung zu studiren und zuzusehen, inwieweit das intensiver gefärbte Iridiumchlorid, dessen Kaliumverbindung zugleich weniger löslich als die des Platin sein soll, sich seinem Geschwistermetall colorimetrisch ähnlich verhält.

Inzwischen möchte ich für die Kaliumbestimmung vorschlagen, dass man die Alkalichloride mit einer bekannten Menge Platinchlorid abdampfe, den vom Kalium nicht gebundenen Theil des letzteren mit absolutem Alkohol kalt ausziehe und quantitativ ermittle; die Differenz lässt die Menge des Kalium berechnen; man umgeht so die Gefahr, dass die Kaliumbestimmung falsch wird durch ungelöstes Chlornatrium oder gelöstes Chorkalium.

4) Chrom.

Chromsäure schliesst sich in ihrer Färbung den lichter gewordenen, grünlich nuancirten Platinchloridlösungen an; nach der Intensität (im Kalibichromat) steht sie bei Aequivalentberechnung dem Cuprammonium nahe.

Eine kalt bereitete *Kalichromalaunlösung* verhält sich, wie bereits früher mehrfach erwähnt wie ein Gemenge einer rothen und grünen Lösung, mit Vorwalten der ersteren, die Farbensumme oder vielmehr Differenz wird neutralisirt durch eine gelbgrüne Complementärplatte von verhältnissmässig geringer Intensität. Durch Kochen, sagt man, färbt sich die violete Chromalaunlösung *grün*; bei Prüfung im Colorimeter mit vollem Sonnenlicht erscheint sie jedoch nach dem Kochen im Gegentheil *gelbroth* mit einer Nuance, welche zwischen der des Ferridacetats und des Caramels aber näher der letzteren liegt, und mit einer Intensität, für deren Neutralisation 2 Drittel der für jene Stoffe nöthigen Säule von Cuprammoniumlösung ausreichen.

Es war hiernach zu vermuthen, dass die gekochte Chromalaunlösung (5,74 Grm. Alaun mit Wasser zu 100 C.C.) bei einer gewissen Höhe der Flüssigkeitssäule weder roth noch grün, sondern nahezu farblos erscheinen würde, und in der That war diess der Fall, als man die wirksame Flüssigkeits-

säule um ein Drittel verkürzte, mit gleichzeitiger Abschwächung des directen Sonnenlichts durch Einschaltung einer mattgeschliffenen Glasplatte. Wir haben also *im gekochten Chromalaun eine Lösung, welche je nach der Dicke der Schicht und entsprechender Helligkeit entweder grün oder farblos oder roth erscheint.* Das Unvermögen mancher Personen, Grün und Roth zu unterscheiden, wäre demnach nur eine relative Ausnahme von der Regel.

Diese optische Täuschung ist jedenfalls nicht einzig in ihrer Art; wahrscheinlich wird sie durch alle durchsichtigen Medien veranlasst, welche nahezu complementären Farbstrahlen den Durchgang gestatten, z. B. einer Mischung von Nickel- und Kobaltsulfatlösung, einer alkalischen Lösung von Uebermangansäure bei allmählicher Reduction zu Mangansäure. Vielleicht gehört auch die Blattgrünlösung hieher, welche aus den Blättern des schwarzen Hollunders dargestellt wird und bei Beleuchtung mit einem Brennglas einen schön rothen (Fluorescenz =?) Lichtkegel zeigt. Auch das Aussehen des venösen Blutes erinnert an solche Complementationserscheinungen. In qualitativer Hinsicht giebt zweifelsohne die Spectralanalyse hierüber die beste Auskunft. Bei der verschiedenen Empfindlichkeit der Netzhaut für verschiedene Farbstrahlen müssen Mischfarben undurchsichtiger Körper einen andern Eindruck machen als diejenigen durchsichtiger.

Dehm's Colorimeter.

Dass Herr Dehm für die Beobachtung eine biplan begränzte Flüssigkeitsschicht wählt, deren Dicke durch teleskopische Verlängerung des Apparates nach Wunsch vermehrt oder vermindert wird, erkenne ich unbedingt als einen Fortschritt der gebräuchlichen Colorimetrie an, dagegen muss ich fortwährend das directe Vergleichen der Farbe des analysischen Objects mit einer gleich nüancirten Normalfarbe für ein unfruchtbares Princip erklären. Es ist ungefähr dasselbe, als ob man die Stärke einer Essigsorte acidimetrisch so zu bestimmen sucht, dass man durch Verdünnung ihre Einwirkung auf das Geschmaksorgan mit derjenigen eines Normalessigs gleich macht. Nach meinen Erfahrungen über

die Entwicklungsfähigkeit der menschlichen Sinneswerkzeuge ist das Vermögen quantitative Unterschiede zu schätzen, bei Weitem geringer als das für qualitative Beurtheilung. In Bezug auf unmittelbare Vergleichung verschiedener intensiver Färbungen glaube ich, dass nur ausnahmsweise bis auf 1 Zehntel der Intensität richtig geschätzt wird.

Die Anwendung der Neutralisation (als Complementation) auf Colorimetrie hat allerdings ihre Schwierigkeiten, doch nicht so grosse, dass man dieselben für unüberwindlich halten muss, besonders für technische Zwecke, welche nicht die höchste Genauigkeit verlangen. Wenn Herr Dehm die Schwierigkeit, eine passend starke Lichtquelle für die absorbirende (oder negative) Complementation, welche ich zuvor erst zum Gegenstand meiner Studien gemacht habe, zu beschaffen hoch anschlägt, würde ich vorschlagen, mit der zusammensetzenden oder positiven Complementation zu experimentiren. Es braucht hiefür in Herrn Dehm's Apparat nur die blaue Normalplatte (oder = lösung) durch die complementäre gelbrothe ersetzt und die Säule der Objectflüssigkeit so eingestellt zu werden, dass der durch beide Augen gleichzeitig auf's Gehirn vermittelte Farbeneindruck das combinirte Gesichtsfeld farblos erscheinen lässt.

Uebrigens will ich an die Abhängigkeit der ammoniakalischen Kupferlösung in ihrer Farbenqualität und -Quantität vom Gehalt an Ammoniak und dessen Salzen erinnern, worüber ich bereits vor 11 Jahren in Heine's „Bergwerksfreund" berichtet habe und welche ich gegenwärtig bei Anwendung vervollkommneter Methoden in der Hauptsache bestätigt finde. Genannte Zeitschrift gehört zwar nicht zu den vielgelesenen, doch glaubte ich dem Redacteur, Herrn Oberhüttenmeister Heine meine Erkenntlichkeit für das lebhafte Interesse, was er am Complementärcolorimeter nahm, nicht besser als durch Einsendung jener Erstlingsuntersuchung bethätigen zu können.

IV.
Chemische Mittheilungen.

Von

A. Müller.

1) Die sogenannte Hoffmann'sche Tyrosinreaction.

Bei Untersuchung einer gefaulten Hefe bemerkte ich im Frühjahr 1851, dass *Tyrosin durch das Millon'sche Reagens schön roth gefärbt wird;* die Beobachtung wurde später von den Herren R. Hoffmann und Städeler bestätigt. Neuerdings giebt Herr L. Meyer an, dass die Quecksilberlösung salpetrige Säure enthalten müsse, doch ist meines Wissens bereits von anderer Seite hervorgehoben worden, dass salpetrige Säure ein wesentlicher Bestandtheil des Millon'schen Reagens ist.

2) Aufschliessung des Glimmers.

Uebereinstimmend mit der von mir früher mitgetheilten Methode der Darstellung des Lithion empfiehlt Professor Schrötter den Glimmer, nach vorhergegangener Schmelzung und Pulverisirung mit Säure zu zersetzen, ich sehe jedoch nicht den Nutzen der *Salzsäure* ein und glaube, dass die nachfolgende Abscheidung der Erdbasen leichter bei Anwendung von *Schwefelsäure* vor sich geht.

3) Quantitative Bestimmung des Quarzgehaltes in Silicatgemengen — Löslichkeit des Quarzes in Phosphorsäure.

Im Laufe meiner Arbeiten über die quantitative Bestimmung *der näheren Bestandtheile der Ackererde* (der darin enthaltenen Zeolithe, des kohlensauren und organischsauren Kalks in sogenannten kalkfreien Erden, des Eisenoxyd- und Thonerdehydrats, der freien löslichen Kieselsäure u. s. w.) habe ich versucht, auch den Quarzgehalt quantitativ zu ermitteln, um danach Aufschluss über die Natur der in starker Salz- oder Schwefelsäure unlöslichen Silicate zu gewinnen. Wie ich früher erwähnte, hoffte ich diesen Zweck durch

Zerlegung jener „unlöslichen" wohl auch „Sand und Thon" genannten Silicate mittelst schmelzenden Phosphorsalzes oder Phosphorsäurehydrats zu erreichen; meine hierauf bezüglichen Untersuchungen sind allerdings noch nicht abgeschlossen, haben aber doch bereits recht ermunternde Resultate gegeben.

Wie aus der Löthrohrprobirkunst allgemein bekannt, werden die Silicate mehr oder weniger leicht durch Glühen mit Phosphorsalz, d. i. mit saurem Natronpyrophosphat, unter Abscheidung von Kieselsäureskelett, zerlegt; vom Quarz nimmt man an, dass er nicht verändert werde. In Anwendung dieser Reaction für meinen Zweck stiess ich jedoch auf manche Hindernisse. Theils muss eine verhältnissmässig ganz bedeutende Menge Pyrophosphat angewendet werden, wenn sich nicht die Schmelze in eine steinharte Masse verwandeln soll; theils wird die abgeschiedene Kieselsäure sehr schwerlöslich; theils bilden sich Metaphosphat des Eisenoxyds und der Thonerde, deren Entfernung von Quarz nahezu unmöglich ist, doch wurde Quarzpulver so gut wie gar nicht angegriffen.

Glühendes Phosphorsäurehydrat verhält sich kaum besser, gab jedoch den Kieselsäuregehalt von Feldspath und Kaliglimmer, bei zweimaliger Behandlung dieser Silicate mit Phosphorsäure und nachmalige Extraction mit Salzsäure, recht befriedigend.

Digestion der feingepulverten Silicate mit verdünnter kochender Phosphorsäure (der Officinen) führte nur ganz allmählich zur Zersetzung der Silicate; dagegen erhielt ich sehr günstige Resultate, als ich das Silicatpulver kurze Zeit mit der 15—20fachen Menge Phosphorsäurehydrat bei einer Temperatur digerirte, wobei die Phosphorsäure im offenen (Gold- oder Platin-) Tiegel nur eben schwach zu rauchen anfing.

Da das Phosphorsäurehydrat durch die abgeschiedene Kieselsäure sich kleisterartig verdickte, musste man mit einem rund abgeschmolzenen Glasstäbchen öfters umrühren und die sich bildenden Klümpchen zerdrücken, um die darin eingebetteten Silicattheilchen auf's Neue der Phosphorsäure zugänglich zu machen. In den Zwischenzeiten verwahrte

man das Glasstäbchen luftdicht in einem Probirröhrchen so, dass der mit Phosphorsäure benetzte Theil nicht mit der Glaswand in Berührung kam. Man digerirte darauf mit Wasser, Salzsäure, verdünnter Natronlauge (von einprocentiger Lauge wurde feines Qarzpulver bei circa 80° während eines Tages kaum merklich aufgelöst), letztere mitunter auch mit Zusatz von Seignettesalz zur Auflösung etwa noch vorhandenem Eisenoxyd- (Thonerde-) Metaphosphat, ferner mit Wasser, verdünnter Säure und abermaliges Wasser, unter entsprechend oft vorgenommener Decantation und schliesslicher Filtration.

Das rückständige Quarzpulver muss unter dem Mikroskop ein frisches Aussehen, wie Glasscherben oder -Perlen, haben. Das war aber in meinen Analysen nicht immer der Fall, theils enthielt der Quarz noch geringe Mengen unvollständig zersetzter Silicate (in Form von Kieselskelett, verflüchtigte sich jedoch im Flusssäureapparat bis auf wenige Procente des Quarzrückstandes); theils erschienen *die Quarzsplitter oberflächlich angefressen.*

Obwohl man vermuthen sollte, dass Phosphorsäure den Quarz nicht angreifen könne, und obwohl schmelzendes Phosphorsalz denselben fast gänzlich unberührt gelassen hatte, so lehrte doch eine Digestion von reinem Quarzpulver mit Phosphorsäurehydrat, dass ersteres bei einer Temperatur, wo letzteres stark abraucht, ziemlich schnell in Kieselsäurehydrat verwandelt wird. Das Quarzpulver schwillt kleisterartig auf und wird löslich in schwacher Natronlauge. Ein Theil des Kieselsäurehydrats wird mit der Phosphorsäure durch Digestion im Wasser aufgelöst, kann aber durch Eindampfen der mit Ammoniak übersättigten Phosphorsäure abgeschieden werden (Graham's Kieselsäurephosphat?).

Es handelt sich also bei der Quarzbestimmung mittelst Phosphorsäure darum, dass man die für Silicatzerlegung nöthige Temperatur nicht überschreite. Eine durch systematisches Schlämmen (bei bestimmter Stromgeschwindigkeit, berechnet nach dem weitesten Theile des Schlämmapparates) zu erreichende Gleichmässigkeit in der Körnigkeit des Quarz- und Silicatpulvers ist jedenfalls nicht unwichtig.

Eisenfreier Augit (Malakolith) wurde leicht und voll-

ständig aufgeschlossen; Alaunschiefer zeigte einen Gehalt von 20 Procent Quarz, dessen Anwesenheit nicht durch „Kratzen im Achatmörser“ sich verrieth, Glacièrethon enthielt 20—30 Procent.

4) Gefrierender Regen.

Wenn ich nicht irre, ist zuerst von Herrn Nöllner in Hamburg die Beobachtung gemacht worden, dass bisweilen das meteorische Wasser mit einer 0° untersteigenden Temperatur auf die Erdoberfläche herabfällt und dann analog dem Krystallisiren übersättigter Lösungen plötzlich erstarrt oder gefriert. Während der ungewöhnlich kalten Julitage, welche vor 2 Jahren einer extremen Wärme folgten, hatte ich in der schwedischen Provinz Nerika die Ueberraschung, während eines mit Hagel untermischten Gewitter-Strichregens die Wassertropfen auf der Kleidung erstarren und gewissermassen in dieselbe hineingefroren zu sehen. Jedenfalls bestanden die Tropfen aus überkühltem Wasser, für dessen völliges Erstarren der Weg durch die Luft zu kurz gewesen war.

5) Theorie der Gypsdüngung.

(Aus einem im October 1854 vor dem erzgebirgischen landwirthschaftlichen Kreisverein zu Annaberg gehaltenen Vortrag durch die Zeitschrift für deutsche Landwirthe, 7. Jahrg. 1856, Heft. 1, S. 23.)

1. Der Gyps, schwefelsaure Kalk mit Krystallwasser, vermag nur in sehr beschränkter Weise als solcher in die Pflanze überzugehen, kann darum kaum ein directes Pflanzennahrungsmittel genannt werden, zumal wohl nur höchst selten ein an Kalk und Schwefelsäure im Verhältniss zum Bedürfniss der Pflanzen zu armer Boden gefunden wird.

2. Der Gyps kann nur sichtlichen Erfolg haben, wenn durch Gegenwart von kohlensaurem Ammoniak eine Umwandlung in kohlensauren Kalk und schwefelsaures Ammoniak möglich ist.

3. Diese Umwandlung bewirkt entweder das kohlensaure Ammoniak der Atmosphäre, in welchem Fall der auf Blätter ausgestreute Gyps den meisten Erfolg gewährt, oder das

einem humusreichen Boden entströmende kohlensaure Ammoniak, in welchem Fall eine Bedeckung des Bodens mit Gyps vortheilhafter scheint — übrigens je grösser die Zertheilung, um so leichter die Umwandlung.

4. Der gebildete kohlensaure Kalk, welcher sich in höchster Zertheilung befindet, dient, durch kohlensäurehaltiges Wasser aufgelöst, entweder direct als Pflanzennahrungsmittel oder als Beförderer der Verwitterungsprocesse und Mineralmetamorphosen.

5. Das miterzeugte schwefelsaure Ammoniak ist ebenfalls nur in sehr untergeordnetem Grade ein unmittelbares Pflanzennahrungsmittel.

6. Wenn die Bedingungen günstig sich gestalten, findet unzweifelhaft eine Rückbildung mit dem geschwisterlichen Kalkcarbonat statt, so dass der Gyps ein Conservator und Moderator des Ammoniumcarbonates genannt werden dürfte.

7. In den sicherlich zahlreicheren Fällen versinkt jedoch das sehr lösliche schwefelsaure Ammoniak schnell in die Ackerkrume und untergeht dort die mannichfaltigsten Umsetzungen.

8. Eine erste Reaction übt es auf alle löslichen Salze mit stärkeren Basen und schwächeren Säuren aus, als da sind: die Verbindungen der fixen Alkalien und des Kalkes mit Kohlensäure, Salpetersäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, Humussäure u. s. w.; das Product ist allemal ein stickstoffreiches, leicht assimilirbares Pflanzennahrungsmittel.

9. Einen vielleicht noch wichtigeren Einfluss äussert das tiefer in den Boden eindringende schwefelsaure Ammoniak auf die vorhandenen, aber unlöslichen Erdphosphate und Kalisilicate; die ersteren werden löslicher, aus den letzteren wird das kostbare Kali abgeschieden.

10. In Berührung mit doppelt kohlensaurem Kalk verwandelt es sich, besonders leicht in verdünnteren Lösungen, wie die andern Alkalisulfate in Bicarbonate, während nebenher Gyps sich abscheidet. Eine tief wurzelnde Pflanze ist demnach im Stande, fast sämmtlichen Stickstoff des beregten Ammoniaksalzes an sich zu ziehen, ohne durch die früher beigesellte Schwefelsäure verhindert zu werden; diese

versinkt mit Kalk als Gyps in den Untergrund und in das Drainwasser, welches eben durch Gypsgehalt und Armuth an Ammoniaksalzen merkwürdig ist.

11. Der Gyps kann demnach nur auf reichem, wenngleich wenig aufgeschlossenen Ackerboden Nutzen schaffen, vorausgesetzt, dass die physikalische Beschaffenheit keine ungünstige ist; auf armem Boden kann leicht ein Uebergypsen stattfinden, d. h. durch zu grosse Mengen Gyps werden die geringen Mengen der vorhandenen löslichen Salze nahezu vollständig in Sulfate verwandelt und somit für die Pflanze ungeniessbar gemacht.

12. Der Gyps kann nur tief wurzelnde Gewächse auffallend im Wachsthum unterstützen, da seine Wirkung tief in den Untergrund hinein sich erstreckt.

13. Den günstigsten Erfolg des Gypsens beobachtet man bei der Kleecultur, nicht weil der Klee eine Kalkpflanze ist, sondern durch das rege Verlangen nach Stickstoff, Kali und Phosphorsäure charakterisirt wird.

14. Das Gypsen des Klees erweist sich als heilsam, besonders im Frühjahr, wo die Pflanze anfängt, ihre Wurzeln in den Untergrund zu senken, wo ausserdem die meteorologischen Verhältnisse die günstigsten sind.

15. Glücklich gegypster Klee hat meist eine gute Nachfrucht im Gefolge, weil durch das in der Erde verbleibende Wurzelwerk bei dem allmählichen Absterben von den äusersten Wurzelspitzen her der löslich gemachte und angesammelte Bodenreichthum allmählich der jungen Pflanze dargereicht wird.

16. Klee als Nachfrucht des Klees wird nur dann zu bauen sein, wenn man den Boden bis tief in den Untergrund hinein die entzogenen Mengen Kali und Phosphorsäure schnell wieder zu ersetzen vermag, vielleicht durch abwechselnde Düngung mit Pottasche und Kalksuperphosphat, wofern nicht die verwesenden Rückstände der älteren Generation ein physiologisches Hinderniss für die junge Kleepflanze sind.

Die weitere Ausführung obiger Punkte auf spätere Zeit verschiebend, kann ich meine Freude nicht bergen, dass meine Ansichten von der Gypsdüngung seit jener Zeit wich-

tige Stützen gefunden haben, wie in der gründlichen Arbeit meines lieben Collegen, Herrn Dr. Ritthausen in Möckern, über Gypsdüngung, und in der geistreichen Abhandlung meines verehrten Freundes, des Herrn Professor Dr. Lehmann in Leipzig, über den Marienbader Moorbadeschlamm.

Nachschrift.

Die Gypsfrage scheint mir durch die neueren hierüber publicirten Arbeiten noch nicht viel weiter gediehen zu sein, als in den oben angeführten Punkten dargelegt worden ist. Ueber die Umwandlung der Alkalisulfate in Bicarbonate bei Gegenwart von Kalkbicarbonat vergleiche dieses Journal **82**, 53.

Stockholm, im April 1865.

6) Warmluftofen.

Als Nachtrag zu der Bd. **86**, 351 dies. Journ. gegebenen Beschreibung theile ich, nach fernerer dreijähriger Erfahrung Folgendes mit.

Zur Abführung der Luft aus dem Trockenraume verdienen zwei, rechts und links an der Innenseite der Vorderplatte angebrachte Röhren, von denen die eine an der Decke des Feuerraums, die andere unter dem Roste mündet, unbedingt den Vorzug vor der ursprünglichen *einen*.

Desgleichen hat eine Vertiefung des Feuerraums mit 150 Mm. und allseitige Ausmauerung sich vortrefflich bewährt, indem die Gegenwart einer *grössern* Menge von Feuermaterial die Einhaltung einer gleichmässigen Temperatur während mehrerer Stunden wesentlich erleichtert.

Wenn die Luftcirculation durch den Aschenraum unterhalb des Rostes stattfindet, hat man darauf zu sehen, dass die Temperatur nicht zu hastig und hoch steigt. Wünscht man eine niedrigere Temperatur, von 50—90°, so leitet man die Luft aus dem Trockenraum oberhalb des Feuermaterials ab und bedeckt dieses ausserdem mit mehr oder weniger Asche, damit es nur langsam glimmt. Bei Anwendung von Coaks kann so der Ofen ohne Aufsicht während 12 Stunden warm gehalten werden.

Um Staub und Rauch vom Trockenraume abzuhalten, schliesst man die Verbindungscanäle mit dem Feuerraum, so oft das Feuer neu angeschürt wird.

Die Erhitzung des Trockenraums (-schrankes) von unten wird dadurch vermindert, dass man die Bodenplatte 15 Mm. hoch mit Sand bestreut.

Ein herrliches Füllungsmaterial für das Sandbad ist gewaschener und gesiebter „portugiesischer Perlsand", ein grober Seesand von gleichmässigem gutgerundeten Korn."*)

Als Träger für die in den Trockenschrank einzusetzenden Schalen u. s. w. empfehle ich dünne Steingutziegel, welche lattenartig auf 3 von Steingutröhren umgebenen Eisenstäbchen ruhen.

Ziegel und Röhren liefert Herr E. March in Charlottenburg bei Berlin gut und billig.

Zweckmässiger als das a. a. O. genannte horizontale Winkelthermometer ist ein einfaches Stabthermometer, das man für Ablesung zeitweilig aus dem Schrank herauszieht. Eine verticale Stellung des Thermometers, durch das Sandbad hindurch, würde vielleicht das Zurückklopfen des (beim horizontalen Thermometer) entlang der Scala destillirenden Quecksilbers unnöthig machen.

Durch Ableitung der Feuerluft an der *Hinterseite* der Blechhaube wird Platz für eine an der letztern oben anzubringende Klappe, nach deren Oeffnung Russ und Asche aus dem Rauchgange des Ofens mittels einer eisernen Krücke gekehrt werden können. Die Blechhaube und das davon abgezweigte Ofenrohr wird zweckmäsiger Weise vor Aufstellung des Ofens ausgetheert; dem Rosten des Trockenraumes beugt man durch Ausstreichen mit Asphaltfirniss vor. Der letztere eignet sich auch zum äussern Anstrich des ganzen Ofens; nach wenigen Tagen Heizung verbreitet er keinen belästigenden Dampf mehr.

Der Ofen consumirt bei mässiger Heizung täglich 20—30 Liter Gascoaks.

Besonders gute Dienste hat er mir bei Verdampfung

*) Auch nützlich bei der Bestimmung des Wassergehaltes der *Milch* als Mittel der Oberflächenvergrösserung.

zahlreicher ätherischer Fettlösungen (behufs quantitativer Analyse) geleistet, indem diese ohne jedes Sprützen von statten ging; die erzielte Arbeitsersparniss überwog bei weitem den Verlust an Aether.

Die Herren J. Bolinder & Comp. in Stockholm liefern den Ofen, fertig zum Gebrauche zusammengestellt, jedoch ohne Sand, Ziegel und Thermometer, für ca. 45 Thlr. preuss. Cour.

7) Flusssäureapparat zu Silicataufschliessung.

Für die in meinem Laboratorium häufig vorkommenden Aufschliessungen mittelst Flusssäure bediene ich mich der gewöhnlichen Schale (200 Mm. Durchmesser) mit Brücke und gutschliessendem Deckel, alles aus Blei. Um die eingesetzten Platinschalen gegen Hineinfallen von Bleioxyfluorür zu schützen, *wird dem Deckel ein dicker Ueberzug von Guttapercha gegeben*, unter Vermittlung von einem flüchtigen Oele („Benzin"), worin die Guttapercha vorübergehend teigartig aufgequellt wird.

Man stellt die Bleischale in einen flachen gusseisernen Grapen von etwa 30 Mm. grösserem Durchmesser; füllt den ringförmigen Zwischenraum mit frischgelöschtem Kalk aus und stürzt darüber eine mit Asphaltfirniss gut gestrichene *Schwarzblechhaube, welche die aus der Bleischale entweichenden Dämpfe in den Kalkverschluss führt.*

Ein so vorgerichteter Flusssäureapparat kann ohne Gefahr frei im Laboratorium auf (Gaslampe oder) dem ca. 60° warmen Sandbade eines Warmluftofens benutzt werden. Die Aufschliessung von 5—6 Grammen feinpulvrigem Silicat ist binnen 14 Tagen beendigt, wenn man inzwischen einmal die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure abraucht, die Masse mit Salzäure extrahirt und den meist geringen Rückstand von Neuem der Flusssäure aussetzt.

Die Benutzung der Bleischale führt langsamer zum Ziele als die von flüssiger Säure oder das von Deville angewendete Glühen im Flusssäuredampf, aber sie ist billiger nach Arbeit und Apparat.

8) Klärung der Bodenschlämmungsflüssigkeiten.

Da die Resultate der hier ausgeführten Bodenschlämmungen jetzt noch nicht zur Veröffentlichung gebracht werden können, will ich vorläufig eine einfaches Verfahren mittheilen, wie man aus den entstehenden trüben Flüssigkeiten den feinen Schlamm zum Zweck der Wägung oder weiterer Analyse abscheiden kann.

Man versetzt die Flüssigkeit in einer mit gut eingeschliffenem Deckel versehenen Glasbüchse mit so viel Seifenlösung (aus Lichtstearin, Ammoniak und verdünntem Weingeist bereitet), dass sie beim Schütteln stark schäumt, giesst darauf Essigsäure bis zum Eintritt einer deutlich sauren Reaction hinzu und schüttelt abermals tüchtig durch. Die sich abscheidende Fettsäure hüllt die feinen Schlammtheilchen in losen, leicht abfiltrirbaren Flocken ein und wird nachmals durch Lösungsmittel oder Glühen entfernt.

9) Löslichkeit des gewöhnlichen Natronphosphats.

Die Angaben der Lehrbücher (auch Gmelin's), dass 1 Theil krystallisirten gewöhnlichen Natronphosphats in 4 Theilen kalten Wassers sich löse, ist durchaus nicht so falsch als es nach dem chemischen Centralblatt 1864 p. 1118 dargestellt wird.

Uebereinstimmend mit Poggiale's älteren Beobachtungen fand ich (dieses Journal **80**, 201), dass eine Lösung von 1 Theil Salz und 4,8 Th. Wasser bei circa 16^0 gesättigt ist, d. i. 7,14 Th. wasserfreien Salzes ($\dot{N}a_2\dot{H}\dddot{P}$) in 100 Th. Wasser.

Nach Ferrein löst sich 1 Th. Salz*) bei 13^0 in 11,73 Th. Wasser; nun giebt aber ein Th. *wasserfreien* Salzes mit 1,5 Th. Wasser 2,5 Th. *krystallisirten* Salzes und lösen sich diese in 11,73—1,5=10,23 Th. Wasser, so macht das eben 4 *Th. kalten Wassers auf* 1 *Th. krystallisirten Salzes.*

---

*) Anmerk. Wasserfreies? l. c.

V.

Ueber eine maassanalytische Bestimmung chromsaurer Salze.

Von

Dr. **C. Rube** in Freiberg.

Die Resultate, welche man erlangt, wenn die Chromsäure auf volumetrische Art nach der von Bunsen angegebenen Weise mit Jod bestimmt wird, sind bekanntlich so ausgezeichnet, dass es vollkommen überflüssig wäre, irgend eine andere Methode anzuwenden, wenn nicht zu der Ausführung derselben einige, wenn auch einfache Apparate erforderlich wären, die man aber doch nicht überall haben kann.

Vor der Schwarz'schen Methode, wird die unten mitgetheilte vielleicht den Vorzug haben, dass dieselbe in noch kürzerer Zeit ausgeführt werden kann, und man dabei ebenso gute Resultate erhält, als nach dem Verfahren von Schwarz.

Ich bestimme die Chromsäure mit gutem Erfolg durch gelbes Blutlaugensalz.

1 Aequivalent Chromsäure kann 3 Aequivalente gelbes Blutlaugensalz in das rothe Salz umwandeln nach folgender Gleichung:

$$8CrO_3 = 4Cr_2O_3 + 12O$$

$$12O + 24(2CyK + FeCy) = 36CyK + Fe_{24}Cy_{36} = 12(3CyK + Fe_2Cy_3).$$

Um hienach ein chromsaures Salz maassanalytisch zu bestimmen, wiegt man sich 40 Grm. gelbes Blutlaugensalz ab, löst es in Wasser auf, und verdünnt die Lösung bis zu einem Liter. Hierauf wägt man sich das zu untersuchende chromsaure Salz ab — 0,3 — 0,7 Grm. etwa — löst in Wasser auf, macht mit etwas Salzsäure die Chromsäure frei, und fügt so viel Wasser bei, bis die Lösung etwa 150 C.C. ausmacht. Man giebt nun aus der Bürette so lange Blutlaugensalzlösung zu, bis alle Chromsäure reducirt, und sich ein kleiner Ueberschuss von gelbem Blutlaugensalz in der

titrirten Lösung nachweisen lässt. Diese geringe Menge gelbes Blutlaugensalz kann man leicht mit Hülfe einer recht sauren Eisenchloridlösung nachweisen. Zu diesem Zwecke besprengt man sich einen Porcellanteller mit Eisenchloridlösung, und bringt an einem Glasstab einen Tropfen der Lösung mit dem auf dem Teller befindlichen Eisenchlorid in Berührung. Anfangs wird das Eisensalz durch Ferridcyankalium nur braun gefärbt, so bald aber gelbes Blutlaugensalz nicht mehr oxydirt wird, sich also in der Lösung befindet, muss dasselbe auf die Eisenchloridlösung reagiren. Man giebt so lange Blutlaugensalz zu, bis ein Tropfen mit Eisenchloridlösung in Berührung gebracht, denselben grünlich färbt. Zunächst wird an dem Rande des Tropfens ein grüner Punkt enstehen, welcher schnell grösser wird, diese Färbung zeigt das Ende des Processes an. Nach einiger Uebung gelangt man leicht dahin, dem gefärbten Tropfen Eisenlösung anzusehen, ob neben dem rothen Salze schon gelbes sich in Lösung befindet.

Die Reaction, welche Wasserstoffsuperoxyd auf Chromsäure ausübt, konnte hiebei nicht angewendet werden, da die Chromsäure durch Wasserstoffsuperoxyd und Aether nicht mehr angezeigt wurde, wenn die Reduction der Chromsäure doch noch nicht vollständig beendigt war.

Will man nach dem besprochenen Verfahren ein chromsaures Salz titriren, so wird es zweckmässig sein, sich zwei gleiche Mengen des Salzes abzuwägen und die eine Portion dazu zu benutzen, um ungefähr zu ermitteln, wie viel Theilstriche von der Blutlaugensalzlösung zur Reduction der Chromsäure verbraucht werden. Man wird demgemäss nach einem jeden Verbrauch von 10 C.C. eine Probe der Lösung mit Eisenchlorid zusammenbringen und sich zu merken haben, bei welchem zuletzt abgelesenen Bürettentheilstrich noch keine Reaction auf gelbes Blutlaugensalz bemerkt werden konnte. Zu der andern Portion giebt man gleich so viele C.C. Blutlaugensalzlösung, als man bei dem vorhergehenden Versuch, ohne die Endreaction zu erreichen gefunden hat und titrirt nun fertig, indem man nach Zugabe eines jeden C.C. eine Probe nimmt, bis die Eisenchloridlösung die entsprechende Farbennüanceirung zeigt. Man zieht

nun von den verbrauchten Theilstrichen so viel ab, als in einer gleichen Menge Flüssigkeit man Blutlaugensalzlösung verbraucht, um die Reaction auf Eisenchlorid überhaupt hervorzubringen.

Eine Probe ist in fünf Minuten beendet und hat mir stets gute Resultate geliefert.

0,724 Grm. chromsaures Kali hatten zur Reduction nöthig

$$111{,}7 C.C. = 4{,}70 Grm. 2CyK + FeCy + 3HO;$$

$$1000 : 40 = 111{,}7 : (x = 4{,}70)$$

$$3(2CyK + FeCy + 3HO) \quad CrO_3KO$$

$$633{,}7 \quad : \quad 97{,}9 \quad = 4{,}70 : x$$

$$x = 0{,}7261 = 100{,}2 \text{ p.C. } CrO_3KO.$$

Bei einer andern Probe wurden 99,9 p.C. gefunden. Als reines, saures chromsaures Kali angewendet wurde, fanden sich 99,8 und 100,1 p.C.

VI.

Ueber Antozon.

Von

G. Osann.

Der weisse Dampf, welcher sich bei gewöhnlicher Temperatur über Phosphor erhebt, hat verschiedene Schicksale erlebt. Früher war man der Ansicht, dass bei rascher Verbrennung des Phosphors Phosphorsäure, bei langsamer phosphorige Säure entstehe. In neuester Zeit ist dieser Dampf von Meissner für Antozon, von Schönbein für salpetrigsaures Ammoniak erklärt worden.

Bei meiner ersten Untersuchung über Ozon hatte ich Niederschläge durch ozonisirte Luft hervorgebracht, indem ich diese durch Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak und durch eine Lösung von Bleioxyd in Natronlauge leitete. Im erstern Fall bildete sich ein sammtschwarzer Niederschlag. Ich hatte mir hievon eine ziemliche Menge dargestellt. Drei Portionen davon wurden analysirt

und gaben folgende übereinstimmende Resultate (S. Verhandlungen der physik. med. Gesellschaft zu Würzburg Bd. 1. S. 113.)

97,29 Silber	2,74 Sauerstoff
97,35 —	2,65 —
97,29 —	2,80 —

im Mittel 97,28 Silber und 2,72 Sauerstoff. Nehmen wir das Atomgewicht des Silbers zu 108 an, so entspricht diese Zusammensetzung der Formel Ag_3O nämlich 97,60 Silber und 2,40 Sauerstoff.

Ich hielt den darin enthaltenen Sauerstoff für Ozon-Sauerstoff. Da dieser stärker wirkend ist, als der gewöhnliche, so war ich der Meinung, dass letzterer von ersterem verdrängt worden sei und dass es möglich sei, hiernach das Atomgewicht des Ozon-Sauerstoffs zu berechnen. — Diese Auffassung hat nun aber durch die neuere Ansicht über Ozon und Antozon einer andern Platz machen müssen. Ich hatte besagten sammtschwarzen Niederschlag dadurch erhalten, dass ich durch eine horizontal befestigte Glasröhre, in welcher Phosphorstücke lagen, atmosphärische Luft leitete und die ausströmende durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak hindurch führte. Sie enthielt weisse Dämpfe und roch stets nach Ozon. Da das Antozon desoxydirend wirkt, so war es mir jetzt wahrscheinlich, dass der schwarze Niederschlag nicht durch den Ozon-Sauerstoff, sondern vielmehr durch Desoxydation mittelst des Antozons entstanden war. — Es kam jetzt darauf an einen entscheidenden Versuch anzustellen. — Es wurde ganz wie vorher verfahren und atmosphärische Luft durch Druck durch eine horizontal gehaltene Glasröhre mit Phosphorstücken geleitet. Die ausströmende Luft wurde nun in ein Glasgefäss geführt, welches zu $\frac{2}{3}$ mit einer Lösung von pyrogallussaurem Kali angefüllt war. Diese diente zur Absorption des Ozon-Sauerstoffs. Die austretende Luft war noch voller weisser Dämpfe, hatte aber nicht den geringsten Geruch nach Ozon. Sie wurde jetzt in eine geräumige Woulf'sche Flasche geleitet, in welcher etwas Wasser vorgeschlagen war. Nachdem eine Zeit lang Luft mit den weissen Dämpfen hineingeleitet worden war, wurde inne gehalten, bis die Dämpfe sich nieder-

geschlagen hatten. Es wurde so drei Tage fortgefahren. Hierauf wurde das in der Woulf'schen Flasche befindliche Wasser in ein besonderes Gläschen gegossen und zu ferneren Versuchen aufbewahrt. — An das Ende der Glasröhre welche die atmosphärische Luft angefüllt mit den weissen Dämpfen, nachdem sie durch pyrogallussaures Kali ihres Ozons beraubt worden war, wurde jetzt ein Gläschen, welches eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak enthielt befestiget. Nachdem die Dämpfe enthaltene Luft eine Zeit lang hindurchgeströmt war, schwärzte sich die Auflösung und es setzte sich ein schwarzer Niederschlag ab. Da dieser Niederschlag sich unter denselben Umständen nur mit Ausschluss des Ozons bildete, so kann ich nicht zweifeln, dass er mit dem von mir analysirten identisch ist.

Die erhaltene antozonhaltige Flüssigkeit habe ich nun benutzt, um über die Frage Aufschluss zu erhalten, ob der weisse Phosphordampf Antozon oder nach Schönbein salpetrigsaures Ammoniak ist.

Zu dem Ende hatte ich mir Wasserstoffsuperoxyd durch Zersetzung von Kaliumsuperoxyd mittelst Kieselfluor-Wasserstoffsäure bereitet. (Man vergleiche hiermit mein Verfahren zur Darstellung dieses Körpers, Chemisches Centralblatt, neue Folge, 7. Jahrg. p. 97.

Es wurde jetzt eine weingeistige Guajaklösung mit etwas Bleisuperoxyd versetzt und die blaue Flüssigkeit noch mit Weingeist verdünnt. Hiervon wurden ganz gleiche Portionen in zwei Reagentien-Gläser gegossen. Es wurde jetzt zu der einen Wasserstoffsuperoxyd gegossen, allein es trat weder anfänglich noch nach einigen Minuten eine Reaction ein. Nur erst nach ohngefähr $\frac{1}{4}$ Stunde trat eine Entfärbung der Flüssigkeit ein. Zur zweiten Portion wurde jetzt die Antozon haltende Flüssigkeit gegossen. — Die Entfärbung geschah sehr rasch. — Ein Gegenversuch mit zu diesem Zweck dargestelltem salpetrigsauren Ammoniak gab denselben Erfolg.

Man könnte vielleicht die Einwendung machen, das angewendete Wasserstoffhyperoxyd sei nicht concentrirt genug gewesen. Um dieser zu begegnen, erwiedere ich Folgendes. Zu den vielen bemerkenswerthen Ergebnissen, zu welchen

uns Versuche über Ozon geführt haben, gehört auch die, dass man Antozon durch eine geringe Menge Eisenvitriol, dem man etwas verdünnte Schwefelsäure zugefügt hat, in Ozon verwandeln kann. — Man kann diese Umwandlung benutzen, um ein Urtheil über die Stärke des Wasserstoffsuperoxyds zu fällen. Ich setzte daher zu Jodkaliumstärke etwas von dem nach angegebener Weise bereiteten Wasserstoffsuperoxyd hinzu. Es erfolgte keine Reaction. Als ich jedoch etwas Eisenvitriol gemischt mit einer geringen Menge verdünnter Schwefelsäure zufügte, erfolgte sogleich eine Reaction. Die ganze Flüssigkeit wurde schwarz-violet. Es kann daher angenommen werden, dass das Wasserstoffhyperoxyd in concentrirtem Zustande sich befunden habe.

Nach diesen Versuchen kann ich nicht zweifeln, dass der weisse Dampf salpetrigsaures Ammoniak ist, eine Annahme, die dann um so mehr Platz gewinnen dürfte, als dieser Körper, seinen Bestandtheilen nach als eine in Salz metamorphisirte atmosphärische Luft angesehen werden kann.

Würzburg, den 1. Juni 1865.

VII.
Notizen.

1) Reinigung arsenikhaltiger Schwefelsäure.

Blondlot (Compt. rend. t. 58, p. 769) hat gefunden, dass die von Bussy und Buignet angegebene Methode*) zur Reinigung arsenikhaltiger Schwefelsäure zwei Fehlerquellen hat. Nach dieser Methode, welche sich darauf gründet, dass die arsenige Säure mit der Schwefelsäure verflüchtigt werden kann, während diess mit der Arseniksäure nicht der Fall ist, soll das Arsenik durch Zusatz von etwas Salpetersäure zu Arseniksäure oxydirt, durch Zufügen von schwefelsaurem Ammoniak die salpetrigen Verbindungen zer-

*) Vergl. dies. Journ. 89, 241 und 92, 443.

stört und nun die reine Schwefelsäure destillirt werden. Hierbei gehen nun sehr leicht Spuren salpetriger Verbindungen in die destillirte Schwefelsäure über, die in toxikologischer Beziehung zu grossen Irrungen Veranlassung geben können und ferner kann durch Zusatz von zu viel schwefelsaurem Ammoniak sehr leicht durch das reducirend wirkende Ammoniak wieder arsenige Säure gebildet werden.

Der Verfasser schlägt daher vor, die Oxydation durch übermangansaures Kali oder Mangansuperoxyd zu bewirken und hat durch dieses Mittel selbst aus einer 1 p.M. arsenige Säure enthaltenden Säure, die bis zur Trockne abdestillirt wurde, ein arsenikfreies Destillat erhalten.

Man erwärmt zuerst die Schwefelsäure, nachdem man ihr pro Kilogramm 4—5 Grm. gepulverten Braunstein zugetzt hat, unter Umrühren in einer Porcellanschale bis zum anfangenden Sieden und destillirt dann die Säure aus einer Retorte ab.

---

2) Meteoriten von Taltal in Chile.

Ausser den bekannten Meteoreisenmassen aus der Wüste von Atacama in der Nähe von Imilac finden sich nach J. Domeyko (Compt. rend. t. **58**, p. 551) mehr als einen Grad südlich von diesem Orte grosse Mengen von Meteorsteinen. Sie kommen am reichlichsten 10 Meilen südwestlich von den Silberminen de la Jsla, nahe bei den Kupferminen von Taltal vor und sind dort ohne Ordnung und bestimmte Richtung auf dem Boden der Hochebene verbreitet. Die grössten liegen nicht tief in der Erde und man könnte leicht 20 Ctr. davon sammeln. Der Verfasser besitzt im Ganzen fast 100 Kilogr. solcher Steine, darunter einen von mehr als 20 Kilogr. Gewicht. Im unzerbrochenen Zustand haben sie eine unregelmässige Form mit abgestumpften Winkeln und Kanten und nähern sich sphäroidalen Körpern. Ihre Oberfläche ist ungleich, rauh; im Innern sind sie nie porös oder hohl, wie die Meteoriten von Imilac; sie sind auch nicht mit der gewöhnlichen schwarzen Kruste der Meteoriten bedeckt. Die Dichte der unveränderten Me-

teorsteine ist, 5,64 bis 14°; ein durch Oxydation und Hydratbildung verändertes Stück hatte nur 4,10 spec. Gew.

Die unveränderten Meteoriten enthalten drei verschiedene Gemengtheile.

1) Eine hämmerbare metallische Substanz, die aus 88,6 Eisen und 16,4 Nickel, Spuren von Kalk (kaum 0,2 p.C.) und zweifelhaften Spuren Phosphor besteht. (Bunsen fand in den Meteoriten von Imilac: 88,01 Fe, 10,25 Ni, 0,70 Co, geringe Mengen von Mg,Na,Ca,P; Field fand: 87,80 Fe, 11,88 Ni, 0,30 P.)

Diese Substanz bildet unregelmässige Körner von sehr verschiedener Grösse, die in der ganzen Masse des Meteoriten vertheilt sind.

2) Eine kieselhaltige glasige Substanz, die lebhaft glänzende Blätter oder unregelmässig dünne kleine Anhäufungen bildet. Sie ist löslich in Säuren und enthält (ausser sehr wenig Kalk und Thonerde) Kieselsäure, Eisenoxydul und Magnesia in den Verhältnissen wie sie im Peridot vorkommen. Nach dem Verhältniss des Eisenoxyduls zur Magnesia (100:46) gehört die Substanz zu der mit dem Namen Hyalosiderit bezeichneten Varietät. Sie ist übrigens reicher an Eisen als der Olivin der Meteoriten von Imilac, in welchen sich nach Schmidt (Pogg. Annal. Bd. 84) FeO : MgO = 1 : 2 verhält.

3) Eine aschgraue Masse von steinartigem Ansehen und körnigem Bruch, der stellenweise schwachen Harzglanz zeigt. Aus dem Pulver derselben zieht der Magnet bis 18 p.C. eines Metallpulvers aus, das aus oxydulirtem und metallischem Eisen (vielleicht kohlehaltigem) besteht. Ausserdem enthält das Pulver aber noch eine Verbindung von Eisen und Schwefel, die nicht magnetisch ist und wie die Analyse zeigt aus Einfach-Schwefeleisen besteht.

Die Steinmasse ist zum Theil durch Säuren zersetzbar; sie kann aber dadurch nicht in 2 bestimmte, verschiedene Mineralien getrennt werden, jedoch lässt sich vielleicht dadurch ein in Säure lösliches Trisilicat $(MgO,FeO)_3SiO_2$ ausziehen, ähnlich dem von Shepard im Meteoriten von Bishopsville gefundenen Shepardit, den jedoch Rammelsberg, wie es scheint mit Recht, nicht als besondere Species

betrachtet. Die Zusammensetzung der ganzen Steinmasse, welche sich keiner bekannten Formel anschliesst, ist folgende:

Kieselsäure		43,22
Thonerde		7,60
Eisenoxydul		26,52
Magnesia		6,60
Kalk		4,27
Natron		0,40
Schwefel	4,34	11,84
Eisen	7,50	
		100,45

Die sämmtlichen chemischen Eigenschaften des Meteoriten und sein für einen steinigen Meteoriten verhältnissmässig hohes spec. Gew. zeigen nur mit einem der bisher bekannten Meteoriten Aehnlichkeit; es ist diess der 1843 zu Bishopsville in Süd-Carolina gefundene Chladnit, der ebenfalls nickelhaltiges Eisen, Peridot und Shepardit (wenn dieser wirklich existirt) mit einem Thonerde-Silicat vereinigt enthält.

Der Chladnit enthält ausserdem magnetischen Pyrit, der Meteorit von Taltal (wie der Verf. ihn zum Unterschied von dem Meteoriten von Imilac nennt) enthält dagegen Einfach-Schwefeleisen neben einer andern magnetischen Eisenverbindung.

---

3) Analysen frischer und zum Entfärben von Zuckersaft gebrauchter Knochenkohle.

Die frische Knochenkohle enthält nach Em. Monier (Compt. rend. t. **59**, p. 524) vor dem Gebrauche gewöhnlich 4—5 p.C. kohlensauren Kalk und in dem Zustand, in welchem sie den grössten Theil ihrer entfärbenden Kraft verloren hat 12—16 p.C. dieses Salzes, welches die Kohle bekanntlich aus dem Syrup aufnimmt. Folgende Analysen zeigen die Veränderungen durch den Gebrauch der Kohle:

	Frisches	Gebrauchtes Beinschwarz.
Kohlensaurer Kalk	5,10	16,00
Phosphate	81,00	75,50
Kieselsäure, Schwefelsäure Kali, Chlornatrium	3,40	4,50
Stickstoffhaltige Kohle	10,50	4,00
	100,00	100,00

Diese Fähigkeit der Kohle kohlensauren Kalk aufzunehmen, ist bekanntlich zum Geniessbarmachen der natürlichen Wässer angewendet worden.

Bei jeder Wiederbelebung verliert die Kohle an Kohlenstoff, also an entfärbendem Bestandtheil; es kann die Menge der stickstoffhaltigen Kohle nach mehreren Wiederbelebungen von 10 p.C. bis auf 4 oder 5 herabsinken.

Zur schnellen Bestimmung des organischen Theils einer Knochenkohle (der stickstoffhaltigen Kohle) erhitzt der Verf. die Kohle zuerst auf 140°, der Gewichtsverlust giebt die Menge des Wassers an; dann glüht er bei Rothglühhitze, befeuchtet den Rückstand mit kohlensaurem Ammoniak und trocknet bei 300°. Der nunmehr erhaltene Gewichtsverlust repräsentirt das active Princip der Knochenkohle.

---

4) Die Trennung der Sulfate von freier Schwefelsäure durch Alkohol

welche man auf die Weise vorzunehmen pflegt, dass man die Flüssigkeit auf 50—100 C.C. concentrirt und dann das 5fache Volumen Alkohol von 95 p.C. zusetzt, ist nach A. Girard (Compt. rend. t. **58**, p. 515) deswegen nicht allgemein zuverlässig, weil in dem dadurch entstehenden verdünnten Alkohol von 85 p.C. die meisten Sulfate etwas löslich sind. Sie giebt aber gute Resultate wenn sehr viel freie Schwefelsäure neben wenig Sulfaten vorhanden ist.

Zur Bestimmung der Fehler, welche diese Methode geben kann, hat der Verf. 100 C.C. ziemlich concentrirter Lösungen der Sulfate von Kalk, Magnesia, Kali, Natron und Eisenoxydul mit je 500 C.C. Alkohol von 95 p.C. zusammengebracht, 24 Stunden damit stehen lassen, und das Filtrat im Wasserbad verdampft, angesäuert und mit salpetersaurem Baryt versetzt. Die Menge des erhaltenen schwefelsauren Baryts betrug bei

$\dot{\mathrm{Ca}}\dddot{\mathrm{S}}$	$\dot{\mathrm{Mg}}\dddot{\mathrm{S}}$	$\dot{\mathrm{K}}\dddot{\mathrm{S}}$	$\dot{\mathrm{Na}}\dddot{\mathrm{S}}$	$\dot{\mathrm{Fe}}\dddot{\mathrm{S}}$
0,000 Grm.	0,046	0,030	0,172	0,105 Grm.

Vom schwefelsauren Kalk ist es schon bekannt, dass *derselbe* absolut unlöslich ist in alkoholhaltigem Wasser.

Die Löslichkeit der genannten Sulfate ist bei Gegenwart selbst einer schwachen Säure eine grössere. Als Mischungen obiger Art noch 10 p.C. Essigsäure zugesetzt wurden, betrugen die Barytniederschläge bei

$\dot{Ca}\overline{\ddot{S}}$	$\dot{Mg}\overline{\ddot{S}}$	$\dot{K}\overline{\ddot{S}}$	$\dot{Na}\overline{\ddot{S}}$	$\dot{Fe}\overline{\ddot{S}}$
0,006	0,077	0,035	0,200	0,220 Grm.

Stärkere Säuren vermehren die Löslichkeit noch mehr. Als einer kalt gesättigten Gypslösung 10 p.C. Salzsäure oder Salpetersäure zugesetzt worden war, fiel zwar auf Zusatz des 5fachen Vol. 95 proctg. Alkohols der grösste Theil des Gypses aus, es blieb aber doch so viel gelöst, dass der Verf. bei Salzsäure 0,110 Grm. und bei Salpetersäure 0,130 Grm. schwefelsauren Baryt aus dem Filtrat erhielt.

Schwefelsaure Magnesia widersteht der Fällung noch besser, denn in einer mit 10 p.C. Salzsäure angesäuerten Lösung von schwefelsaurer Magnesia (10 Salz auf 100 Flüssigkeit) entstand durch Zusatz des 5fachen Vol. Alkohols gar kein wahrnehmbarer Niederschlag.

Bei weniger Säurezusatz war auch die Löslichkeit der Sulfate im Alkohol geringer. 100 C.C. einer mit 1 p.C. HCl oder NO_5 versetzten Lösung gaben bei

$\dot{Ca}\overline{\ddot{S}}$	$\dot{Mg}\overline{\ddot{S}}$
0,040	0,585 Grm. schwefels. Baryt.

Auch die Gegenwart eines Salzes, dessen Sulfat löslicher in Alkokol ist, z. B. Chormagnesium vermehrt die Löslichkeit des ursprünglichen Sulfats. So gaben 100 C.C. kalt gesättigter Gypslösung mit etwas festem Chlormagnesium versetzt im alkoholischen Filtrat einen Niederschlag von 0,012 Gr. schwefelsauren Baryt.

Eine genaue Trennung von Schwefelsäure und Sulfaten, namentlich in Flüssigkeiten wie Wein, Essig etc. erreicht man hienach nur, wenn man zur Trockne verdampft und den Rückstand mit absolutem Alkohol auszieht oder nach H. Rose die freie Schwefelsäure mit in Wasser aufgeschlämmtem kohlensauren Baryt fällt, welcher auf die Sulfate nicht zersetzend wirkt.

5) Ueber die Wirkung von Chlor auf arsenige Säure.

Von C. L. Bloxam.

(Journal of the chemic. soc. Ser 2. vol. 3, p. 62.)

Um grössere Mengen Dreifach-Chlorarsen auf bequemere Weise, als die gewöhnlich vorgeschriebene darzustellen, destillirte ich arsenige Säure, die mit stark ausgeglühtem Holzkohlenpulver gemischt war in einem Strom von trocknem und reinem Chlor. Hierbei erhielt ich aber weit weniger Arsenchlorid, als die berechnete Menge betrug, und in der Retorte fand sich trotz der überschüssigen Holzkohle eine beträchtliche Menge Arsensäure. Diess brachte mich darauf die Wirkung von Chlor auf arsenige Säure näher zu prüfen.

Erhitzt man gepulverte arsenige Säure schwach in einem Chlorstrom, so wird das Gas absorbirt, es geht eine farblose Flüssigkeit über und die zurückbleibende Masse schmilzt gleichfalls zu einer beim Erkalten glasartig erstarrenden klaren Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen sich nach und nach unter Sauerstoffentwicklung vollständig verflüchtigt.

Die übergegangene Flüssigkeit siedete bei 130,5°—131° C. (267°—268° F) und hatte die Zusammensetzung und Eigenschaften des Dreifach-Chlorarsens. Arsenige Säure liefert ungefähr $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts Arsenchlorid.

Der Rückstand wird beim Erkalten glasartig, zerreisst aber dabei gewöhnlich ziemlich heftig, häufig unter Zertrümmerung des Gefässes.

Beim Liegen an der Luft wird er wie arsenige Säure in wenigen Tagen undurchsichtig, ebenso beim Befeuchten mit Wasser, in welchem er sich in der Siedehitze nach und nach zu einer stark sauren Flüssigkeit löst, die beim Erkalten Krystalle von arseniger Säure abscheidet. Daneben waren noch Arsensäure und etwas Salzsäure vorhanden.

VIII.
Untersuchungen über Tantal und Niobium, sowie über Ilmenium, ein neues Metall.

Von

R. Hermann.

Bereits im Jahre 1845 fand ich, dass in den sibirischen Niob-Mineralien, neben niobiger Säure, noch eine andere tantalähnliche Säure enthalten sei, die ein niedrigeres specifisches Gewicht hatte als niobige Säure, und die sich noch ausserdem dadurch auszeichnete, dass sie viel leichter in Salzsäure löslich war, als jene. Ich nannte damals das metallische Radical dieser Säure Ilmenium, nach dem Ilmen-Gebirge, wo sich die sibirischen Niob-Mineralien vorfinden. Später wurde ich aber an der Sebstständigkeit des Ilmeniums wieder irre. Ich konnte nämlich keinen wesentlichen Unterschied in den Atomgewichten von Niobium und Ilmenium finden. Auch waren sich die Reactionen von Lösungen dieser Metalle gegen Zink, Gallusgerbsäure und Kaliumeisencyanür ausserordentlich ähnlich. Es schien mir daher wahrscheinlich, dass die Verschiedenheiten zwischen Ilmensäure und niobiger Säure in einem verschiedenen Oxydationsgrade beider Säuren begründet sein könnten. Diese Ansicht wurde namentlich durch die eigenthümliche Zusammensetzung der Natronsalze der Ilmensäure unterstützt, deren quantitative Zusammensetzung genau der von Verbindungen von niobigsaurem Natron mit niobsaurem Natron entsprach. Nur das so niedrige specifische Gewicht der Ilmensäure stand noch dieser Ansicht entgegen. Da ich aber im Columbite von Bodenmais eine grosse Menge von Tantalsäure gefunden hatte, so vermuthete ich, dass das hohe specifische Gewicht der von H. Rose untersuchten Niobsäure, die er aus jenem Minerale bereitet hatte, von einer Beimengung von Tantalsäure herrühren dürfte. Gewissheit in Betreff aller dieser Unsicherheiten liess sich aber nur erlangen durch eine genaue Vergleichung der Eigenschaften der Verbindungen von Niobium und Ilmenium. Zu jener Zeit war aber noch

sehr wenig über Niobium bekannt; ich hätte also specielle Untersuchungen über Niobium und seine Verbindungen unternehmen müssen, und wäre dabei auf ein Feld gerathen, welches zu jener Zeit von H. Rose bearbeitet wurde. Unter diesen Umständen blieb nichts übrig, als die weiteren Untersuchungen über Ilmenium so lange auszusetzen, bis H. Rose seine Arbeit über Niobium beendet haben würde. Dieser Zeitpunkt ist gegenwärtig eingetreten. Ich habe daher die Untersuchungen über Ilmenium wieder aufgenommen und fand dabei sogleich, dass das Ilmenium in der That als ein selbstständiges Metall betrachtet werden müsse. Ganz verschieden verhalten sich nämlich Ilmenium und Ilmensäure, sowie Niobium und niobige Säure in folgendem:

Ilmenium, Niobium und Tantal haben ganz verschiedene specifische Gewichte. Dieselben betragen nämlich:

Tantal	10,78	H. Rose.
Niobium	6,27—6,67	
Ilmenium	3,63	

Ebenso auffallend verschieden sind die specifischen Gewichte der Säuren dieser Metalle. Dieselben betragen nämlich:

Tantalsäure	7,00
Niobige Säure	5,00
Ilmensäure	3,81

Verschieden ist auch das Löthrohrverhalten dieser Säuren.

Wenn man die durch Glühen der A-Sulfate erzeugten Säuren mit Phosphorsalz schmilzt, so bemerkt man folgende Erscheinungen:

Tantalsäure giebt bekanntlich sowohl in der äusseren als inneren Flamme ein ganz farbloses Glas.

Niobige Säure dagegen verhält sich wie folgt:

In der äusseren Flamme geschmolzen entsteht ein farbloses Glas, das auch farblos erscheint, so lange es noch heiss ist. In der inneren Flamme bildet sich bei starker Sättigung und langem Blasen ein braunes Glas. Wenn man jetzt zu einem solchen braunen Glase eine neue Portion niobiger Säure setzt und das Glas in der inneren Flamme umschmilzt, so wird das im braunen Glase enthaltene braune

Nioboxyd von der niobigen Säure zu violetem Oxyd oxydirt, und man erhält ein schön violetes Glas. Bei gewissen Verhältnissen von braunem Oxyd und niobiger Säure kann auch ein blaues Glas entstehen.

Ilmensäure giebt mit Phosphorsalz in der äusseren Flamme ein Glas, das, so lange es noch heiss ist, goldgelb gefärbt erscheint, bei der Abkühlung aber farblos wird. In der inneren Flamme wird das Glas braun, und zwar viel leichter und schneller, als das mit niobiger Säure gebildete Glas. Gläser von blauer und violeter Farbe kann man mit Ilmensäure und Phosphorsalz nicht hervorbringen.

Sehr verschieden ist auch das Verhalten der frisch gefällten Hydrate und Sulfate der Ilmensäure und niobigen Säure gegen Salzsäure, wie folgender Versuch lehrt:

Man schmelze 20 Gran Ilmensäure oder niobige Säure mit Natronhydrat, löse das Salz in Wasser, fälle das Hydrat durch Salzsäure und Ammoniak und filtrire. Wenn man jetzt die noch nassen Hydrate mit 5 Unzen starker Salzsäure von 1,175 spec. Gew. vermischt, so bemerkt man folgende Erscheinungen:

Das Hydrat der Ilmensäure löst sich schon in der Kälte nach einigen Minuten vollständig in der Salzsäure zu einer goldgelben ganz klaren Flüssigkeit.

Das Hydrat der niobigen Säure bleibt dagegen in der Kälte grösstentheils ungelöst. Erst beim Erwärmen bis zu 60° löst sich dasselbe ebenfalls vollständig auf. Diese Lösung ist aber nicht gefärbt, wie die der Ilmensäure, sondern farblos.

Beim Erhitzen bis zum Kochen trüben sich die klaren Lösungen der Ilmensäure und niobigen Säure unter Bildung einer weissen Ausscheidung. Setzt man aber zu diesen Flüssigkeiten 13 Unzen kochendes Wasser, so werden sie wieder ganz klar, und man hat jetzt vollständige Lösungen der Ilmensäure und niobigen Säure vor sich, die filtrirt werden können, ohne den geringsten Rückstand auf dem Filter zu lassen.

Wenn man jetzt zu jeder dieser Flüssigkeiten 1 Unze schwefelsaures Kali setzt, so trüben sie sich, unter Abscheidung von B-Sulfaten. Noch mehr erhält man, wenn

man die freie Säure, die viel B-Sulfat enthält, mit Natronhydrat neutralisirt.

Auch diese B-Sulfate verhalten sich gegen Salzsäure eigenthümlich. Wenn man die auf vorstehende Weise aus je 20 Gran von jeder Säure bereiteten B-Sulfate der Ilmensäure und niobigen Säure noch nass mit 5 Unzen verdünnter Salzsäure, von 1,09 spec. Gew. vermischt, die Mischung zum Kochen bringt und dann zu der Flüssigkeit noch 10 Unzen kochendes Wasser setzt, so löst sich das B-Sulfat der Ilmensäure vollständig auf, das B-Sulfat der niobigen Säure dagegen bleibt fast vollständig ungelöst.

Durch dieses verschiedene Verhalten wird es möglich, die Ilmensäure von der niobigen Säure, die in der Natur stets mit einander vorkommen, zu scheiden. Auf noch andere Verschiedenheiten zwischen Verbindungen von Niobium und Ilmenium wird im Verlaufe nachstehender Untersuchungen aufmerksam gemacht werden.

Ueber Scheidung von Tantalsäure, niobiger Säure und Ilmensäure.

Die aus verschiedenen Niobmineralien abgeschiedenen metallischen Säuren haben ein sehr verschiedenes specifisches Gewicht. Dasselbe wurde nämlich wie folgt gefunden:

Säure	aus	Columbit	von	Bodenmais	5,71	H.
,,	,,	,,	,,	Middletown	a) 5,70	Oesten.
,,	,,	,,	,,	,,	b) 5,38	do.
,,	,,	,,	,,	,,	c) 5,10	H.
,,	,,	,,	,,	Miask	a) 4,70	Oesten.
,,	,,	,,	,,	,,	b) 4,37	H.
,,	,,	Samarskit	,,	,,	4,91	do.
,,	,,	Kali-Tyrit	,,	Norwegen	4,57	Potika.
,,	,,	Pyrochlor	,,	Miask	a) 4,53	H.
,,	,,	,,	,,	,,	b) 4,20	do.
,,	,,	Euxenit	,,	Norwegen	a) 4,33	Nordenskiöld.
,,	,,	,,	,,	,,	b) 4,18	do.
,,	,,	Yttroilmenit	von	Miask	a) 4,88	H.
,,	,,	,,	,,	,,	b) 4,15	do.
,,	,,	Aeschynit	,,	,,	a) 4,20	do.
,,	,,	,,	,,	,,	b) 3,95	do.

Man sieht also, dass das spec. Gew. der metallischen Säuren der Niobmineralien zwischen 3,95 — 5,71 schwankt. Es wird schon hieraus klar, dass diese Säuren nicht blos aus niobiger Säure bestehen können, wie H. Rose angenommen hat. In Betracht der so sehr verschiedenen specifischen Gewichte der Tantalsäure, niobigen Säure und Ilmensäure kann man daher schon a priori sagen, dass alle Säuren von Niobmineralien, deren spec. Gew. beträchtlich höher als 5,0 ist, neben den anderen Säuren auch Tantalsäure enthalten werden, und dass allen Säuren, deren spec. Gew. beträchtlich niedriger als 5,0 ist, mehr oder weniger Ilmensäure beigemengt sei. Die Gegenwart von Tantalsäure und von Ilmensäure in den Niobmineralien kann man auch durch folgende Versuche nachweisen: v. Kobell fand, dass sich die Hydrate der Säuren vieler Niobmineralien beim Kochen mit starker Salzsäure und Zinnfolie blau färben und nach Zusatz von Wasser intensiv sapphirblau gefärbte Lösungen geben, die auch beim Filtriren blau gefärbt durchs Filter gehen. Erst nach einiger Zeit verschwindet die blaue Farbe der Lösungen durch den oxydirenden Einfluss der Luft. Diese Erscheinung wird vorzugsweise durch die Gegenwart der niobigen Säure bewirkt.

Das Hydrat der Ilmensäure verhält sich beim Kochen mit Salzsäure und Zinn ganz ähnlich wie niobige Säure; nur ist die blaue Färbung der Lösung weniger intensiv und verschwindet viel rascher durch den Einfluss der Luft.

Hydrat von reiner Tantalsäure nimmt beim Kochen mit Salzsäure und Zinn eine graue Farbe an. Nach Zusatz von Wasser bleibt die Flüssigkeit unverändert und geht beim Filtriren ganz ungefärbt durchs Filter. Das Hydrat von Gemengen von Tantalsäure und niobiger Säure nimmt dagegen beim Kochen mit Salzsäure und Zinn eine blaue Färbung an. Nach Zusatz von Wasser bleibt die Säure grösstentheils ungelöst und beim Filtriren erhält man eine farblose Flüssigkeit, während auf dem Filter ein blauer Rückstand bleibt, der durch den Einfluss der Luft schnell weiss wird.

Das eben beschriebene Verhalten zeigen die Säuren des Tantalits und die des Columbits von Bodenmais. Erstere

muss daher neben Tantalsäure noch niobige Säure, letztere dagegen neben niobiger Säure auch noch Tantalsäure enthalten. In der That habe ich bereits vor längerer Zeit in der Säure des Columbits von Bodenmais neben niobiger Säure 31,17 p.C. Tantalsäure und in der Säure des Tantalits von Kimito, neben 87,7 p.C. Tantalsäure noch 13,3 p.C. niobige Säure gefunden.

Einen Gehalt von Ilmensäure in den Säuren der Niobmineralien erkennt man namentlich leicht an der gelben Färbung ihrer Lösungen, mögen nun dieselben vor dem Löthrohre durch Schmelzen mit Phosphorsalz oder im Tiegel, durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali, oder im Kolben durch Lösen des Hydrats in starker Salzsäure, bewirkt worden sein. Die mit Phosphorsalz oder mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzenen Salze zeigen aber diese Färbung nur, so lange sie heiss sind und verlieren dieselbe bei der Abkühlung. Niobige Säure und Tantalsäure geben unter allen diesen Umständen auch in der Hitze farblose Lösungen.

Aber es handelt sich nicht blos darum, zu entscheiden, ob in den Säuren der Niobmineralien neben niobiger Säure auch noch Tantalsäure oder Ilmensäure enthalten sei, diese Körper müssen auch getrennt werden. Diess wird wie folgt bewirkt.

Tantalsäure kann von der niobigen Säure und Ilmensäure dadurch geschieden werden, dass man die A-Sulfate dieser Säuren mit schwacher Aetznatronlauge kocht. Dabei bilden sich niobigsaures und ilmensaures Natron, die von kochendem Wasser gelöst werden, während die Tantalsäure grösstentheils ungelöst bleibt. Obgleich ich dieses Verfahren bereits wiederholt ausführlich beschrieben habe, so will ich dasselbe hier lieber nochmals angeben.

Man schmelze die Niobmineralien mit ihrer 6fachen Menge saurem schwefelsauren Kali und erhitze die Salzmasse so lange, bis alles klar gelöst ist. Hierauf behandle man die Schmelze mit kochendem Wasser, wasche die ungelösten Sulfate gut aus und digerire sie in noch feuchtem Zustande mit Schwefelammonium. Dabei färben sie sich

schwarz. Man wasche sie wieder, zuerst mit reinem Wasser, dann mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser gut aus, wobei die Sulfate wieder weiss werden, und trockne sie bei der Temperatur des Zimmers.

Eine Quantität dieser lufttrocknen Sulfate, welche 20 Gran wasserfreie Säure enthält, koche man jetzt mit 240 Gran Aetznatronlauge mit einem Gehalte von 10 p.C. Natronhydrat einmal auf, setze hierauf zur Flüssigkeit 7 Unzen Wasser und bringe wieder zum Kochen. Hierbei bilden die niobige Säure und die Ilmensäure Natronsalze, die sich vollständig in dem kochenden Wasser lösen, während die Tantalsäure grösstentheils ungelöst bleibt. Man sammle dieselbe auf einem Filter und wasche sie mit kochendem Wasser aus.

Um aber alle Tantalsäure zu erhalten, muss man die von dem Natron gelöste Säure wieder durch Salzsäure und Ammoniak fällen, die Hydrate wieder durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali in A-Sulfate umwandeln und dieselben nochmals, wie vorstehend beschrieben, mit Natronlauge behandeln. Diese Operationen müssen im Ganzen 3–4 Mal wiederholt werden und zwar so oft als sich dadurch noch Tantalsäure abscheiden lässt. Die auf den Filtern gesammelte Tantalsäure hängt dem Papier gewöhnlich so fest an, dass sie davon nicht ohne grossen Verlust getrennt werden kann. Man verbrenne daher die Filter und schmelze die Asche mit saurem schwefelsauren Kali, dem man etwas Fluornatrium zugesetzt hat, um die Kieselerde der Filter zu verflüchtigen. Nach dem Auswaschen bleibt A-Sulfat der Tantalsäure, das nach starkem Glühen ganz reine Tantalsäure hinterlässt.

Die Scheidung der Ilmensäure von der niobigen Säure wird wie folgt bewirkt. Eine Quantität der wie eben angegeben bereiteten und von Tantalsäure befreiten A-Sulfate, welche 20 Gran wasserfreie Säure enthält, löse man durch Kochen mit Natronlauge und Zusatz einer hinreichenden Menge von kochendem Wasser und filtrire. Die klare Lösung fälle man durch Salzsäure und Ammoniak, bringe das Hydrat auf ein Filter und lasse abtropfen.

Die noch nassen Hydrate vermische man mit 5 Unzen Salzsäure von 1,175 spec. Gew., bringe zum Kochen und setze der Flüssigkeit 13 Unzen kochendes Wasser zu. Hierbei entsteht eine ganz klare Lösung der Hydrate in Salzsäure. In dieser Flüssigkeit löse man, so lange sie noch heiss ist, 1 Unze schwefelsaures Kali und neutralisire dieselbe durch Aetznatronlauge. Das hierbei gebildete B-Sulfat bringe man auf ein Filter, wasche es durch blos einmaliges Aufgiessen von Wasser oberflächlich aus und lasse abtropfen. Die noch nassen B-Sulfate vermische man mit 5 Unzen verdünnter Salzsäure von 1,09 spec. Gew., bringe die trübe Flüssigkeit zum Kochen und setze ihr hierauf noch 13 Unzen kochendes Wasser zu. Unter diesen Umständen wird das B-Sulfat der Ilmensäure gelöst, das B-Sulfat der niobigen Säure dagegen bleibt fast vollständig ungelöst. Hierzu ist aber zu bemerken, dass bei Gemengen beider Säuren, die ungelöste niobige Säure stets noch etwas Ilmensäure zurückhält, während die gelöste Ilmensäure nicht ganz frei von niobiger Säure ist. Bei Mineralanalysen kommt dieser Umstand weniger in Betracht, da sich beide Verunreinigungen gegenseitig compensiren. Wenn es sich aber darum handelt, beide Säuren in ganz reinem Zustande darzustellen, so reicht dazu die alleinige Ausscheidung der B-Sulfate durch Salzsäure nicht aus. In diesem Falle muss man aus diesen, vorläufig durch Salzsäure geschiedenen B-Sulfaten Natronsalze darstellen und dieselben durch wiederholtes Krystallisiren reinigen.

Ueber die Zusammensetzung der tantalähnlichen Säuren verschiedener Mineralien.

Mit Hülfe vorstehend beschriebener Methoden wurden die tantalähnlichen Säuren verschiedener Niobmineralien geschieden und dabei folgende Resultate erhalten.

1) *Säure des Tantalits von Kimito.*

Das spec. Gew. der Säure dieses Minerals betrug 7,36. Ihr A-Sulfat wurde mit Natronlauge gekocht und die ge-

bildeten Natronsalze durch kochendes Wasser gelöst. Dabei blieben bei der ersten Behandlung 100,3 Theile Tantalsäure ungelöst, während 33,3 Theile gelöst wurden. Diese 33,3 Theile wurden wieder mit saurem schwefelsauren Kali umgeschmolzen und die A-Sulfate wieder mit Natronlauge behandelt. Jetzt blieben nur noch 15,6 Theile ungelöst und 17,7 Theile wurden gelöst. Die bei dieser zweiten Behandlung gelösten 17,7 Theile Säure verhielten sich wie niobige Säure. Ihr A-Sulfat löste sich bei einer dritten Behandlung mit Natronlauge fast vollständig in kochendem Wasser auf. Die Lösung gab beim Krystallisiren ein Natronsalz, das die Form blättriger Aggregate hatte. Dieses Salz enthielt, nachdem es geglüht worden war, 19,65 p.C. Natron. Seine Lösung gab mit Kaliumeisencyanür und Salzsäure einen braunen Niederschlag. Die Lösung der Säure in Salzsäure färbte sich mit Zink erst blau, dann braun und zuletzt schlug sich ein braunes Oxyd aus der Lösung nieder. Das spec. Gew. der geglühten Säure betrug 5,50.

Die tantalähnlichen Säuren des Tantalits von Kimito bestanden daher aus:

Tantalsäure	86,7
Niobige Säure	13,3
	100,0

2) *Säure aus Columbit von Bodenmais.*

Columbit von Bodenmais mit einem spec. Gew. von 6,29 gab eine Säure, deren spec. Gew. 5,71 betrug.

100 Theile dieser Säure gaben nach wiederholter Behandlung ihres A-Sulfats mit Natronlauge 31,17 Theile Tantalsäure durch Behandeln der von der Tantalsäure geschiedenen Säure mit Salzsäure von 1,09 spec. Gew. wurden 15,64 p.C. Ilmensäure gelöst.

Die Säure des Columbits von Bodenmais bestand demnach aus:

Tantalsäure	31,17
Niobige Säure	53,19
Ilmensäure	15,64
	100,00

Da das Vorkommen von Tantalsäure im Columbite von Bodenmais von verschiedenen Chemikern bestritten

worden ist, so habe ich es für nöthig gehalten, diesen Gegenstand nochmals einer genauen Untersuchung zu unterwerfen, und dazu eine grössere Menge von Columbit von Bodenmais verwendet, welchen ich der Güte des Herrn Bergrath v. Fuchs und des Herrn Prof. H. Rose verdankte.

Zuerst muss ich bemerken, dass das spec. Gew. des Columbits von Bodenmais bedeutend differirt. Dasselbe wurde nämlich wie folgt gefunden:

6,46 Vogel.
6,39 H. Rose.
6,29 Hermann.
6,08 Awdejiff.
5,97 Chandler.
5,70 H. Rose.
5,69 Warren.

Da Columbit von Middletown mit einem spec. Gew. von 5,80 nach meinen Versuchen keine Tantalsäure enthielt, so wird schon hieraus klar, dass sich zu Bodenmais Columbite von verschiedener Zusammensetzung finden, und dass auch an diesem Orte Columbite vorkommen, die keine Tantalsäure enthalten. Dazu rechne ich namentlich alle Columbite, die ein niedrigeres spec. Gew. als 5,80 besitzen. Da das spec. Gew. der meisten Tantalite ungefähr 7,20 beträgt und das des Niob-Columbits von Middletown 5,80 ist, so würden Tantal-Columbite mit einer Beimengung von $\frac{1}{3}$ Tantalit ein spec. Gew. von 6,26 besitzen, was sehr nahe mit dem spec. Gew. von 6,29 übereinstimmt, das ich für einen Columbit von Bodenmais fand, dessen Säure 31,17 p.C. Tantalsäure enthielt.

Die widersprechenden Angaben über den Tantalsäuregehalt des Columbits von Bodenmais erklären sich demnach ganz einfach auf die Weise, dass die Chemiker, die keine Tantalsäure in diesem Minerale finden konnten, Columbite untersuchten, die in der That keine Tantalsäure enthielten.

Was nun die Beschaffenheit der von mir aus dem Columbite von Bodenmais abgeschiedenen Säure anbelangt, so muss ich zuvörderst nochmals daran erinnern, dass sich nach *den Versuchen* von v. Kobell und mir, ihr Hydrat beim

Kochen mit Salzsäure und Zinn ganz anders verhält, wie reine niobige Säure. Dabei entsteht nämlich keine blaue Lösung, die auch blau gefärbt durchs Filter geht. Die Säure bleibt grösstentheils ungelöst, wird aber blau gefärbt und bleibt beim Filtriren auf dem Filter zurück, während eine farblose Flüssigkeit abläuft. Schon diese einfache Reaction beweist die Gegenwart von Tantalsäure in dem Columbit von Bodenmais mit höherem spec. Gew.

Die durch Behandeln des A-Sulfats mit Natronlauge ungelöst gebliebene Tantalsäure aus Columbit von Bodenmais hatte folgende Eigenschaften, auf die ich noch besonders deshalb aufmerksam mache, weil sie in mancher Hinsicht von den Eigenschaften der Säure aus Tantalit abweichen, insofern diese gewöhnlich noch niobige Säure enthielt.

Die durch Glühen des A-Sulfats über der Lampe erhaltene Säure hatte ein spec. Gew. von 7,00. Mit Phosphorsalz löste sich die Säure zu einer auch in der Hitze farblosen Perle, die auch bei längerem Erhitzen in der inneren Flamme farblos blieb. In Wasserstoffgas geglüht, nahm die Säure eine lichtaschgraue Farbe an.

Beim Kochen des Hydrats mit starker Salzsäure löste sich dasselbe nicht auf. Man erhielt eine trübe Flüssigkeit, die in Berührung mit Zink keine Veränderung der Farbe erlitt. Die ungelöste Säure blieb ganz weiss und die Flüssigkeit blieb farblos. Wenn also H. Rose bemerkte, dass mit Salzsäure gemengtes Hydrat von Tantalsäure aus Tantalit bei Berührung mit Zink blau wurde, so beweist diess die Gegenwart von niobiger Säure oder von Ilmensäure im Tantalit.

Beim Kochen des Hydrats der Tantalsäure mit starker Salzsäure und Zinnfolie, nahm die ungelöste Säure eine graue Farbe an. Nach Zusatz von Wasser blieb die Flüssigkeit ganz farblos und ging auch farblos durchs Filter. Eine blaue Färbung der ungelösten Säure würde ebenfalls die Gegenwart von niobiger Säure oder Ilmensäure anzeigen.

Beim Kochen einer Quantität von nassem Hydrat, aus 20 Gran wasserfreier Säure, mit 5 Unzen Salzsäure von 1,175 spec. Gew. und Zusatz von 13 Unzen kochendem

Wasser blieb das Hydrat grösstentheils ungelöst. Hydrat von niobiger Säure und Ilmensäure lösen sich unter diesen Umständen völlig auf.

Nach dem Schmelzen der Säure mit Natronhydrat bildete sich mit kochendem Wasser eine klare Lösung, die mit Kaliumeisencyanür und Galläpfeltinctur nach Zusatz von Salzsäure rein gelb gefärbte Niederschläge erzeugte.

Aus einer kochend bereiteten concentrirten Lösung krystallisirte das Natronsalz in farblosen perlmutterglänzenden blättrigen Krystallen. Diese verloren durch Glühen 24,44 p.C. Wasser.

Das geglühte Natronsalz wurde beim Schmelzen mit saurem schwefelsauren Ammoniak nur unvollständig zersetzt. Dagegen wurde dasselbe durch eine Mischung von Flusssäure und Schwefelsäure leicht gelöst.

Das ungeglühte, wasserhaltige Natronsalz dagegen wurde beim Schmelzen mit saurem schwefelsauren Ammoniak vollständig zersetzt. Mit lauem Wasser gab diese Schmelze eine etwas trübe Lösung, aus der sich beim Erwärmen C-Sulfat von Tantalsäure, als durchscheinender Niederschlag abschied.

Das geglühte Salz gab bei der Analyse einen Gehalt von 15,22 p.C. Natron.

Das aus der Säure des Columbits von Bodenmais dargestellte tantalsaure Natron bestand daher aus:

Tantalsäure	64,06
Natron	11,50
Wasser	24,44
	100,00

Es ist diess daher ganz dasselbe Salz, welches H. Rose mit Tantalsäure aus Tantalit darstellte. Dieses bestand nämlich aus:

Tantalsäure	63,11
Natron	11,44
Wasser	25,15
	100,00

Endlich wurde auch noch mit der Tantalsäure aus Columbit von Bodenmais Chlorid dargestellt. Dasselbe bildete gelbe Prismen, die beim Erhitzen leicht zu gelben Tropfen schmolzen. Dieses Chlorid bestand aus:

Tantal	48,67
Chlor	51,33
	100,00

Aus der Säure des Tantalits dargestelltes Chlorid bestand aus:

	H. Rose. a.	H. Rose. b.	Nach meinen Versuchen.
Tantal	49,29	49,22	49,34
Chlor	50,71	50,78	50,66
	100,00	100,00	100,00

Ich hoffe, dass vorstehende Versuche hinreichen werden, um zu beweisen, dass die Säure des Columbits von Bodenmais mit einem spec. Gew. von 6,29 über 30 p.C. Tantalsäure enthält.

3) *Zusammensetzung der tantalähnlichen Säuren aus Columbit von Middletown, Samarskit, Yttroilmenit, Pyrochlor und Aeschynit.*

Diese Mineralien zeichnen sich dadurch aus, dass in ihnen keine Tantalsäure enthalten ist. Ihre tantalähnlichen Säuren sind Gemenge von niobiger Säure und Ilmensäure in sehr schwankenden Proportionen, was beweist, dass sich diese Säuren gegenseitig vertreten können. Sie wurden analysirt, indem ihre B-Sulfate mit Salzsäure gekocht wurden, wobei die niobige Säure ungelöst blieb, während die Ilmensäure gelöst wurde.

a) Columbit von Middletown.

Spec. Gew. des Minerals 5,80.
Die abgeschiedene Säure hatte ein spec. Gew. von 5,10.
Sie bestand aus:

Niobige Säure	76,76
Ilmensäure	23,24
	100,00

Die niobige Säure hatte ein spec. Gew. von 5,17, die Ilmensäure dagegen von 4,05.

b) Samarskit von Miask.

Spec. Gew. des Minerals 5,64.
„ „ der abgeschiedenen Säure 4,91.
Sie zerfiel in:

Niobige Säure	59,0
Ilmensäure	41,0
	100,0

Die niobige Säure hatte ein spec. Gew. von 4,80 bis 5,0; die Ilmensäure von 4,02.

c) Yttroilmenit von Miask.

Spec. Gew. des Minerals 5,39—5,45.
„ „ der abgeschiedenen Säure 4,88.

Sie zerfiel in:

Niobige Säure	43,2
Ilmensäure	56,8
	100,0

Eine andere Probe von Yttroilmenit gab eine Säure mit einem spec. Gew. von 4,15. Dieselbe bestand also vorzugsweise aus Ilmensäure.

d) Pyrochlor von Miask.

Spec. Gew. des Minerals 4,20—4,28.
„ „ der abgeschiedenen Säure 4,20.

Sie zerfiel in:

Niobige Säure	22,10
Ilmensäure	77,90
	100,00

e) Aeschynit.

Spec. Gew. des Minerals 4,95—5,08.
„ „ der abgeschiedenen Säure 3,95—4,20.

Eine Probe von Säure mit dem spec. Gew. 3,95 gab:

Niobige Säure	7,50
Ilmensäure	92,50
	100,00

Die aus Aeschynit dargestellte und von aller niobigen Säure befreite Ilmensäure hatte ein spec. Gew. von 3,81.

Hiernach lässt sich nicht verkennen, dass die spec. Gew. der Säuren solcher Niobmineralien, die keine Tantalsäure enthalten, in einer directen Beziehung zu ihrem Gehalte an Ilmensäure stehen. Das Verhältniss des spec. Gew. dieser Säuren zu ihrem Gehalte an Ilmensäure ist nämlich folgendes:

Spec. Gew. der Säure.	Gehalt von Ilmensäure in 100 Th. Säure.
5,10	23,24 p.C.
4,91	41,0 „
4,88	56,8 „
4,20	77,9 „
4,10	87,0 „
3,95	92,5 „
3,81	100,0 „

Darstellung von niobiger Säure und Ilmensäure in reinem Zustande und Bestimmung der Atomgewichte von Niobium und Ilmenium.

Zur Darstellung von niobiger Säure und Ilmensäure in reinem Zustande wählt man am zweckmässigsten solche Mineralien, in denen diese Säuren schon von Natur in möglichst reinem Zustande vorkommen, und die sich ausserdem in solcher Menge vorfinden, dass man sich dieselben in ausreichender Quantität verschaffen kann. Am zweckmässigsten verwendet man daher zur Darstellung der niobigen Säure Columbit von Middletown und zur Darstellung von Ilmensäure Aeschynit von Miask. Den amerikanischen Columbit erhielt ich von Herrn Dr. Kranz in Bonn; er stammt aus der Sammlung des Herrn Prof. Shepard. Den Aeschynit von Miask habe ich theils selbst an Ort und Stelle gesammelt, theils erhielt ich ihn durch die gütige Vermittelung des Herrn Akademikers v. Kokscharoff in Petersburg und des Herrn Obristlieutnant v. Romanowsky in Miask.

Zur Darstellung der niobigen Säure aus Columbit von Middletown koche man das wie oben angegeben bereitete A-Sulfat zuerst mit schwacher Natronlauge, um zu sehen, ob sich dasselbe nach Zusatz von kochendem Wasser klar löse. Bei den schwankenden Angaben der Chemiker über das spec. Gew. der aus diesem Minerale abgeschiedenen Säure, das nach Oesten bis 5,70 steigen soll, ist es nämlich sehr wahrscheinlich, dass sich auch in Amerika Columbite vorfinden, die Tantalsäure enthalten. Solche mussten dann, wie ich es bei der Säure des Columbits von Bodenmais angegeben habe, wiederholt mit Natronlauge behandelt werden, um alle Tantalsäure zu entfernen. Der von mir untersuchte amerikanische Columbit gab eine Säure, deren spec. Gew. nur 5,10 betrug, und die keine Tantalsäure enthielt.

Die mit Natronlauge behandelte Säure verwandle man in B-Sulfat und koche dieses in der angegebenen Proportion mit verdünnter Säure von 1,09 spec. Gew. Dabei bleibt die niobige Säure ungelöst. Man bereite daraus Natronsalz und krystallisire dasselbe wiederholt um.

Die Darstellung der Ilmensäure aus Aeschynit ist wegen der gleichzeitigen Anwesenheit von Titansäure, welche der Ilmensäure hartnäckig anhängt, etwas umständlicher. Man bringe den Aeschynit mit seiner 6 fachen Menge saurem schwefelsauren Kali in klaren Fluss und behandle die Schmelze mit warmem Wasser. Dabei lösen sich die Basen und ein Theil der Titansäure. Das ungelöste titanhaltige A-Sulfat schmelze man wieder mit saurem schwefelsauren Kali, wasche es mit warmem Wasser aus und wiederhole diese Operation so oft als sich noch Titansäure ausziehen lässt. Zuletzt glühe man das A-Sulfat und schmelze es mit Natronhydrat. Beim Lösen des Natronsalzes in heissem Wasser bleibt die noch beigemengte Titansäure grösstentheils ungelöst. Ein kleiner Theil geht aber doch in Verbindung mit Ilmensäure in Lösung über. Man verdünne daher die Lösung so stark mit Wasser, dass das ilmensaure Natron nicht krystallisiren kann. Dabei scheidet sich ein amorpher Niederschlag aus, der eine Verbindung von Titansäure, Ilmensäure und wenig Natron ist, und welcher alle in Lösung übergegangene Titansäure enthält. Diesen Niederschlag scheide man durch Filtriren und fälle endlich aus der klaren Lösung die Hydrate der Ilmensäure und niobigen Säure durch Salzsäure und Ammoniak.

Diese Hydrate verwandle man in B-Sulfate, koche diese mit verdünnter Salzsäure in der Proportion von 20 Gran wasserfreier Säure auf 5 Unzen Salzsäure von 1,09 spec. Gew. und setze zu der kochenden Lösung noch 13 Unzen kochendes Wasser. Unter diesen Umständen löst sich das B-Sulfat der ilmenigen Säure auf, während das B-Sulfat der niobigen Säure ungelöst bleibt.

Die Lösung der Ilmensäure in Salzsäure fälle man wieder durch Salzsäure und Ammoniak, löse das Hydrat der Ilmensäure noch feucht in Natronlauge, lasse das Natronsalz krystallisiren und reinige es durch wiederholtes Umkrystallisiren.

Atomgewicht des Niobiums.

Bekanntlich nahm H. Rose an, dass das Atomgewicht des Niobiums 610,37 betrage. Er bestimmte diese Zahl

durch die Analyse des weissen niobigen Chlorids. Bei 10 Analysen schwankte der Chlorgehalt desselben zwischen 47,38 und 49,19 p.C. Derselbe betrug daher im Mittel dieser Versuche 48,21 p.C. und hiernach berechnet sich das Atomgewicht des Niobiums zu 714,28. H. Rose fand aber, dass dem weissen niobigen Chlorid stets etwas Acichlorid beigemengt war, weshalb sein Chlorgehalt zu gering erhalten wurde.

Es ist zu bedauern, dass H. Rose die Zahlen für die Zusammensetzung des so leicht krystallisirenden niobsauren Natrons nicht angegeben hat. Er bemerkt nur, dass dieses Salz aus $\dot{N}a\ddot{\overline{N}}b$ besteht und 2 Proportionen von Wasser aufnehmen könne, nämlich 5 und 7 Atome.

Ich habe auch einige Versuche angestellt, um das Atomgewicht des Niobiums zu bestimmen und dazu weisses niobiges Chlorid und niobigsaures Natron verwandt. Was das weisse niobige Chlorid anbelangt, so fand ich ebenfalls dass das in einem Strome von Chlorgas sublimirte weisse Chlorid zu wenig Chlor enthielt. Dasselbe gab nämlich bei der Analyse nur 48,18 p.C. Chlor. Wenn man dagegen dasselbe in ein an einem Ende verschlossenes Glasrohr bringt und darin erhitzt, so sublimirt sich reines weisses Chlorid, während Acichlorid zurückbleibt.

Das niobige Chlorid bildet eine schneeweisse schwammige Masse, die sich in Salzsäure zu einer ungefärbten Flüssigkeit löst. Es gab bei 2 Versuchen:

	a.	b.
Niobium	49,87	50,09
Chlor	50,13	49,91
	100,00	100,00

Im Mittel also 50,09 p.C. Chlor.

Das niobigsaure Natron krystallisirte in zwei verschiedenen Formen, nämlich in kleinen glasglänzenden Prismen und in blättrigen Aggregaten, die ganz das Aussehen von Reif hatten, wie er sich im Winter an die Zweige der Bäume ansetzt. Mitunter erhielt man auch ganz regelmässig ausgebildete, gleichwinklige sechsseitige Tafeln. Das prismatische Salz enthielt weniger Wasser als das blättrige. Es gab nämlich beim Glühen nur 20,72 p.C. Wasser, während das blättrige 28,37 p.C. Wasser enthielt.

Der Natrongehalt beider Salze war in ihrem geglühten Zustande ganz gleich. Man erhielt nämlich bei 4 Versuchen:

19.37 p.C. Natron.
19,63 „ „
19.77 „ „
19,30 „ „

Als Mittel erhielt man also aus dem niobigsauren Natron 19,517 p.C. Natron.

Berechnen wir nun das Atomgewicht des Niobiums nach Nb_2Cl_3 mit 50,09 p.C. Chlor, so erhalten wir die Zahl 663,75.

Berechnen wir dagegen dasselbe nach $\dot{Na}\dddot{Nb}$ mit 19,517 p.C. Natron, so erhalten wir die Zahl 656,50. Das Mittel beider Zahlen ist 660.

Berechnen wir nun, nach dem Atomgewicht des Niobiums von 660, die Zusammensetzung des gelben Niobchlorids, des weissen niobigen Chlorids, des wasserfreien niobigsauren Natrons und des niobigsauren Natrons mit 5 und 7 Atomen Wasser, so erhalten wir folgende Proportionen.

Gelbes Niobchlorid = $NbCl_2$.

	Berechnet.	H. Rose.	
		a.	b.
1Nb = 660,00	42,68	41,65	40,00
2Cl = 886,56	57,32	58,35	60,00
$NbCl_2$ = 1546,56	100,00	100,00	100,00

H. Rose hat daher aus einer noch unbekannten Ursache in dem gelben Niobchlorid mehr Chlor gefunden, als die Rechnung fordert. Vielleicht bildet das Niobium, ausser $NbCl_2$, noch eine Chlorverbindung mit einem grösseren Chlorgehalte, welche sich dem Chloride mit 2 Atomen Chlor beimischte.

Weisses niobiges Chlorid = Nb_2Cl_3.

	Berechnet.	Gefunden.	
		a.	b.
2Nb = 1320,00	49,82	49,87	50,09
3Cl = 1329,84	50,18	50,13	49,91
Nb_2Cl_3 = 2649,84	100,00	100,00	100,00

Niobigsaures Natron = $\dot{Na}\dddot{Nb}$.

	Berechnet.	Gefunden. a.	b.	c.	d.
$1\dddot{Nb}$ = 1620,00	80,56	80,63	80,73	80,23	80,70
$1\dot{Na}$ = 390,90	19,44	19,37	19,63	19,77	19,30
$\dot{Na}\dddot{Nb}$ = 2010,90	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

5 fach-gewässertes niobigsaures Natron = $\dot{Na}\dddot{Nb} + 5\dot{H}$.

	Berechnet.	Gefunden.
$1\dot{Na}\dddot{Nb}$ = 2010,90	78,14	78,28
$5\dot{H}$ = 562,50	21,86	21,72
$\dot{Na}\dddot{Nb} + 5\dot{H}$ = 2573,40	100,00	100,00

7 fach-gewässertes niobigsaures Natron = $\dot{Na}\dddot{Nb} + 7\dot{H}$.

	Berechnet.	Gefunden.
$1\dot{Na}\dddot{Nb}$ = 2010,90	71,86	71,63
$7\dot{H}$ = 787,50	28,14	28,73
$\dot{Na}\dddot{Nb} + 7\dot{H}$ = 2798,40	100,00	100,00

Atomgewicht des Ilmeniums.

Zur Bestimmung des Atomgewichtes des Ilmeniums wurde ebenfalls Ilmenchlorid und ilmensaures Natron verwendet.

Das Ilmenchlorid gab folgende Menge Chlor:

50,24 p.C.
50,26 „
50,13 „

Im Mittel erhielt man also aus dem Ilmenchloride 50,21 p.C. Chlor.

Der Natrongehalt des geglühten einfach-ilmensauren Natrons wurde wie folgt gefunden:

19,66 p.C.
19,60 „
19,64 „
19,66 „
19,58 „

Man erhielt also im Mittel aus 100 Theilen geglühten ilmensauren Natrons 19,63 Theile Natron.

Berechnet man nun das Atomgewicht des Ilmeniums nach Il_2Cl_3 mit 50,21 p.C. Chlor, so erhält man die Zahl 659,35.

Berechnet man dagegegen das Atomgewicht des Ilmeniums nach $\dot{\mathrm{Na}}+\overline{\mathrm{Il}}$ mit 19,63 p.C. Natron, so erhält man dasselbe zu 650,2.

Als Mittel beider Zahlen beträgt das Atomgewicht des Ilmeniums 654,7.

Specielle Untersuchungen über Ilmenium und einige seiner Verbindungen.

1) *Ilmenium.*

Man kann Ilmenium leicht darstellen, wenn man Ilmenfluoridnatrium mit Natrium unter einer Decke von Chlorkalium zusammenschmilzt. Nach dem Lösen der beigemengten Salze in warmem Wasser, bleibt das Ilmenium in der Form eines eisengrauen Pulvers zurück.

Das spec. Gew. des Ilmeniums betrug 3,63. Das Ilmenium ist daher leichter als die Ilmensäure, deren spec. Gew. 3,81 beträgt. Beim Reiben nimmt das Ilmenium keinen Glanz an.

Beim Erhitzen an der Luft wird das Ilmenium lebhaft glühend und verbrennt zu Ilmensäure. Von Flusssäure wird das Ilmenium schon in der Kälte unter lebhafter Entwickelung von Wasserstoffgas gelöst.

2) *Platinilmenium.*

Wenn man die Reduction des Ilmeniums in einem Platintiegel vornimmt, so wird das Platin stark angegriffen. Man erhält dann ein Ilmenium, welches beim Lösen in Flusssäure einen schwarzen, pulverförmigen Rückstand hinterlässt, der sich auch nicht beim Kochen mit einem Gemenge von Flusssäure und Salpetersäure löst. Wenn man dieses schwarze Pulver an der Luft erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt zu einem grauen Gemenge von Ilmensäure und Platin, aus dem sich letzteres leicht durch Salpetersalzsäure ausziehen lässt. Jenes schwarze Pulver ist daher eine Legirung von Ilmenium und Platin.

3) *Stickstoffilmenium.*

Stickstoffilmenium bildet sich, wenn man Ilmenchlorid in einem Strome von trocknem Ammoniak erhitzt. Das *Stickstoff*ilmenium bildet ein schwarzes Pulver, das sich

beim Erhitzen entzündet und wie Zunder verglimmt unter Bildung von Ilmensäure.

4) *Schwefelilmenium.*

Man stellt Schwefelilmenium dar, indem man über, in einem Porcellanrohr glühende Ilmensäure, Dämpfe von Schwefelkohlenstoff leitet und damit so lange fortfährt, als sich noch Gas entwickelt.

Das Schwefelilmenium bildet ein graphitähnliches, graues abfärbendes Pulver. Beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich und verbrennt mit blauer Flamme zu schwefelsäurehaltiger Ilmensäure, die nach starkem Glühen reine Ilmensäure hinterlässt. Das Schwefelilmenium löst sich nicht in Schwefelammonium oder Schwefelnatrium und geht mit denselben keine Verbindungen ein.

100 Theile Schwefelilmenium gaben nach dem Verbrennen und Glühen 90,90 Theile Ilmensäure. Da diese 73,96 Theile Ilmenium enthalten, so besteht das Schwefelilmenium aus:

Ilmenium	73,96
Schwefel	26,04
	100,00

Eine solche Verbindung entspricht der Formel $\acute{Il}_2\overset{\prime\prime\prime}{\bar{Il}}$. Diese giebt nämlich:

		Berechnet.	Gefunden.
5Il	3273,5	73,18	73,96
6S	600,0	26,82	26,04
$\acute{Il}_3\overset{\prime\prime\prime}{\bar{Il}}$	3873,5	100,00	100,00

Eine ganz ähnliche Zusammensetzung hat auch das Schwefeltantal. Berzelius fand nämlich, dass 100 Theile Schwefeltantal 89,65 Th. Tantalsäure gaben. Nach meinen Versuchen gaben 100 Th. Schwefeltantal 90,00 Tantalsäure.

Das Schwefeltantal besteht daher aus:

	Berechnet.		Berzelius.	Nach meinen Versuchen.
5Ta	3225,0	72,81	72,76	73,09
6S	1204,5	27,19	27,24	26,98
$\acute{Ta}_2\overset{\prime\prime\prime}{\bar{Ta}}$	4429,5	100,00	100,00	100,00

Ebenso ist das bei Rothglühhitze dargestellte Unterschwefelniob nach H. Rose nach der Formel $\acute{Nb}_2\overset{\prime\prime\prime}{\bar{Nb}}$ zusammengesetzt.

Ilmenchlorid.

Zur Darstellung von Ilmenchlorid vermischt man Ilmensäure mit ihrer 3fachen Menge Kohle und so viel Zucker, dass nach dem Ausglühen eine zusammenhängende poröse Masse entsteht. Diese bringt man in ein Porcellanrohr und glüht sie zuerst in einem Strome von trocknem Chlorgase. Im kalten Theile der Porcellanröhre setzt sich ein Gemenge von Ilmenchlorid und Ilmenacichlorid ab. Man bringe dasselbe in eine an einem Ende verschlossene Glasröhre und erhitze das Gemenge. Dabei sublimirt sich reines Ilmenchlorid, während das Acichlorid zurückbleibt. Das Ilmenchlorid bildet lichtgelbe Krystallnadeln. Dasselbe löst sich leicht und vollständig in starker Salzsäure zu einer gelben Lösung. Das weisse niobige Chlorid löst sich ebenfalls vollständig in starker Salzsäure und giebt dabei eine farblose Lösung. Das Tantalchlorid löst sich nicht klar in Salzsäure, sondern wird unter Bildung von Tantalsäurehydrat zersetzt, wodurch die Flüssigkeit trübe wird unter Bildung einer dicken Ausscheidung.

Das Ilmenchlorid ist nach der Formel Il_2Cl_3 zusammengesetzt. Es besteht mithin:

		Berechnet.	Gefunden. a	b.	c.
2Il	1309,4	49,62	49,87	49,74	49,76
3Cl	1329,8	50,38	50,13	50,26	50,21
Il_2Cl_3	2639,2	100,00	100,00	100,00	100,00

Es ist mir nicht gelungen, ein Ilmenchlorid mit 2 Atomen Chlor darzustellen.

Ilmenium und Fluor.

a) Ilmenfluorid-Fluorwasserstoff.

Ilmenium und Hydrat von Ilmensäure lösen sich leicht in Flusssäure. Nach dem Verdampfen der Lösung bis zur Consistenz eines Syrups bilden sich klare Krystalle von Ilmenfluorid-Fluorwasserstoff. Diese verlieren beim Erwärmen die freie Säure und werden weiss und undurchsichtig. Bei noch stärkerem Erhitzen entwickeln sich Dämpfe von Ilmenfluorid und es bleibt ein Rückstand, der nach längerem Erhitzen alles Fluor verliert und nun aus Ilmensäure besteht.

b) Ilmenfluoridnatrium.

Man löse 3 Theile Fluornatrium und 4 Theile Ilmensäure in Flusssäure und verdampfe bis zur Krystallbildung. Hierbei scheidet sich Ilmenfluoridnatrium als ein krystallinisches Pulver ab. Beim Erhitzen im bedeckten Tiegel entwickelt dasselbe Dämpfe von Fluorilmenium und hinterlässt eine basische Verbindung.

a) Ilmenium und Sauerstoff.

Das Ilmenium verbindet sich mit Sauerstoff in 4 Proportionen und bildet:

1) Graues Oxyd.
2) Blaues Oxyd.
3) Braunes Oxyd.
4) Ilmensäure.

a) Graues Oxyd.

Das graue Ilmenoxyd bildet sich durch Einwirken von Wasserstoffgas auf glühende Ilmensäure. Man muss dazu die Säure verwenden, die nach dem Glühen des A-Sulfats entsteht. Durch Einwirkung des Wasserstoffgases auf die glühende Ilmensäure färbt sich dieselbe blaugrau, ähnlich der Farbe des feinzertheilten Bleis.

100 Theile Ilmensäure verloren bei dieser Operation 1,35 Theile Sauerstoff. Das graue Ilmenoxyd besteht demnach aus:

Ilmenium	82,48
Sauerstoff	17,52

Eine solche Verbindung entspricht der Formel $\dot{Il}\,\dddot{\overline{Il}}_2$. Dieselbe giebt:

		Berechnet.	Gefunden.
5Il	= 3273,5	82,39	82,48
7O	= 700,0	17,61	17,52
$\dot{Il}\,\dddot{\overline{Il}}_2$	= 3973,5	100,00	100,00

Eine in ganz gleicher Proportion zusammengesetzte Verbindung erhält man durch Glühen von niobiger Säure im Wasserstoffgas. Nur ist die Farbe des grauen Nioboxyds etwas verschieden von der des grauen Ilmenoxyds. Die Farbe des ersteren ist nämlich schwärzlich aschgrau, während die des letzteren bleigrau ist.

100 Theile niobiger Säure verloren durch Glühen in Wasserstoffgas 1,37 Theile Sauerstoff. Das graue Oxyd bestand mithin aus:

Niobium	82,51
Sauerstoff	17,49
	100,00

Das graue Nioboxyd ist mithin $\dot{Nb}\dddot{\overline{Nb}}_2$. Diese Formel giebt:

		Berechnet.	Gefunden.
5Nb	= 3300	82,50	82,51
7O	= 700	17,50	17,49
$\dot{Nb}\dddot{\overline{Nb}}_2$	= 4000	100,00	100,00

b) Blaues Ilmenoxyd.

Wenn man das Hydrat der Ilmensäure mit starker Salzsäure und Zinn zum Kochen bringt, so färbt sich dasselbe blau. Nach Zusatz von Wasser bildet sich eine blaue Lösung, die aber an der Luft ihre Farbe schnell verliert. Ebenso wird eine Lösung von Ilmensäure in Salzsäure durch Zink zuerst blau gefärbt, welche Farbe aber schnell verschwindet und durch grün in braun übergeht.

Diese Reactionen deuten auf die Existenz eines blauen Ilmenoxyds. Dasselbe lässt sich aber nicht isoliren, da es sehr rasch aus der Luft Sauerstoff anzieht und sich wieder in Ilmensäure umwandelt.

c) Braunes Ilmenoxyd.

Braunes Ilmenoxyd lässt sich leicht darstellen, indem man eine Lösung von Ilmensäure in Salzsäure mit Zink versetzt, und dabei die äussere Luft abhält. Dabei färbt sich die Lösung braun und nach der Sättigung der Säure durch das Zink scheidet sich das braune Ilmenoxyd als ein flockiger Niederschlag ab. Der Luft ausgesetzt oxydirt sich auch das braune Ilmenoxyd sehr schnell. Es wird dabei weiss und verwandelt sich in Ilmensäurehydrat.

d) Ilmensäure.

Ilmensäure bildet sich durch Verbrennen von Ilmenium, Stickstoffilmenium und Schwefelilmenium. Es bildet sich ferner durch Oxydiren des grauen und blauen Ilmenoxyds und durch Zersetzen des Ilmenchlorids durch Wasser. Die

Ilmensäure zeigt verschiedene Aggregatzustände. Die durch Glühen des A-Sulfats erzeugte Ilmensäure bildet gelbliche Stücke mit glasartigem Bruch und starkem Glanze, deren spec. Gew. nicht verschieden ist von der pulverförmigen Ilmensäure.

Während des Glühens nimmt die weisse pulverförmige Säure eine gelbe Farbe an, die nach dem Abkühlen wieder verschwindet.

Im geglühten Zustande ist die Ilmensäure unlöslich in Säuren. Nur Flusssäure oder besser noch ein Gemenge von Flusssäure und Schwefelsäure lösen sie in diesem Zustande auf. Dagegen löst sich frisch gefälltes Hydrat der Ilmensäure in einer hinreichenden Menge von Salzsäure, von 1,175 spec. Gew. schon in der Kälte mit gelber Farbe vollständig auf, wodurch sich dasselbe von dem Hydrat der Tantalsäure und niobigen Säure unterscheidet.

Auch durch Schmelzen mit ihrer 8fachen Menge von saurem schwefelsauren Kali wird die geglühte Ilmensäure gelöst. Es bildet sich eine Verbindung, die in der Glühhitze zu einer gelben klaren Flüssigkeit schmilzt, die nach dem Erkalten zu einer farblosen krystallinischen Salzmasse erstarrt.

Die Zusammensetzung der Ilmensäure ergiebt sich aus der des Chlorids wie folgt:

Das Chlorid enthält 49,79 Ilmenium und 50,21 Chlor. Ersetzt man daher diese 50,21 p.C. Chlor durch ihr Aequivalent von Sauerstoff, so würde die Ilmensäure bestehen aus:

Ilmenium	49,790
Sauerstoff	11,327
	61,117

oder in 100 Theilen aus:

Ilmenium	81,47
Sauerstoff	18,53
	100,00

Die Rechnung ergiebt:

		Berechnet.	Gefunden.
2Il	1309,4	81,36	81,47
3O	300,0	18,64	18,53
$\ddot{\overline{I}}l$	1609,4	100,00	100,00

Verbindungen der Ilmensäure.

1) *Ilmensäurehydrat.*

Die Ilmensäure wird aus ihren Lösungen in Salzsäure und Flusssäure durch Ammoniak und Schwefelammonium als Hydrat gefällt.

Dasselbe bildet einen der Thonerde ähnlichen aufgequollenen durchscheinenden Niederschlag, der zu gelblichen Stücken mit glasartigem, glänzenden Bruche austrocknet. Das Hydrat bestand, nachdem es über Schwefelsäure bei der Temperatur des Zimmers ausgetrocknet worden war, aus:

Ilmensäure	74,86
Wasser	25,14
	100,00

Es war daher $\ddot{\overline{\text{Il}}} + 5\dot{\text{H}}$. Diese Formel giebt nämlich:

		Berechnet.	Gefunden.
$\ddot{\overline{\text{Il}}}$	1609,4	74,34	74,86
$5\dot{\text{H}}$	562,5	25,66	25,14
$\ddot{\overline{\text{Il}}} + 5\dot{\text{H}}$	2171,9	100,00	100,00

2) *Schwefelsaure Ilmensäure.*

Man kann verschiedene Verbindungen der Schwefelsäure mit Ilmensäure unterscheiden und dieselben als A-Sulfat, B-Sulfat und C-Sulfat bezeichnen.

Das A-Sulfat entsteht, wenn man Ilmensäure mit saurem schwefelsauren Kali zum klaren Fluss bringt und die Verbindung mit heissem Wasser auswäscht.

B-Sulfat entsteht, wenn man eine Lösung der Ilmensäure in Salzsäure mit schwefelsaurem Kali versetzt, wodurch ein weisser Niederschlag gebildet wird. Man sammle denselben auf einem Filter und presse ihn, ohne ihn zuvor auszuwaschen, zwischen Fliesspapier.

C-Sulfat bildet sich, wenn man ilmensaures Natron mit saurem schwefelsauren Ammoniak zum klaren Fluss bringt und das saure Salz in kaltem Wasser löst. Es entsteht dabei eine klare Lösung, die beim Erwärmen trübe wird, unter Ausscheidung von C-Sulfat von Ilmensäure in der Form eines dicken, durchscheinenden, dem Hydrat der Thonerde ähnlichen Niederschlags. Man sammle denselben auf einem

Filter, wasche ihn aber nicht aus, da er dabei Schwefelsäure verliert, sondern presse ihn nur gut aus.

Die Analyse dieser über Schwefelsäure getrockneten Niederschläge wurde ausgeführt, indem ein Theil geglüht wurde, wobei Wasser und Schwefelsäure entwichen. Ein anderer Theil wurde in Natronlauge gelöst und die Ilmensäure durch Salzsäure und Ammoniak gefällt, abfiltrirt und ausgewaschen. In der klaren Flüssigkeit war jetzt alle Schwefelsäure enthalten. Dieselbe wurde durch Baryt gefällt.

A-Sulfat der Ilmensäure.

Dasselbe bildet im trocknen Zustande weisse kreideähnliche Stücke, die sich leicht zu einem weissen Pulver zerdrücken lassen.

Das A-Sulfat der Ilmensäure war nach der Formel $\overset{..}{Il}_3\overset{...}{S}+12\dot{H}$ zusammengesetzt. Man erhielt nämlich:

		Berechnet.	Gefunden.
$3\overset{..}{Il}$	4837,2	72,33	73,220
$1\overset{...}{S}$	500,0	7,47	7,226
$12\dot{H}$	1350,0	20,20	19,574
$\overset{..}{Il}_3\overset{...}{S}+12\dot{H}$	= 6687,2	100,00	100,000

Das A-Sulfat der niobigen Säure enthielt weniger Schwefelsäure als A-Sulfat der Ilmensäure. Dasselbe war nämlich nach der Formel $\overset{...}{Nb}_9\overset{...}{S}+22\dot{H}$ zusammengesetzt.

Es bestand aus:

		Berechnet.	Gefunden.
$9\overset{...}{Nb}$	14580,0	83,05	83,00
$1\overset{...}{S}$	500,0	2,84	2,96
$22\dot{H}$	2475,0	14,11	14,04
$\overset{...}{Nb}_9\overset{...}{S}+22\dot{H}$	17555,0	100,00	100,00

B-Sulfat der Ilmensäure.

Dasselbe bildete nach dem Auspressen und Trocknen feste weisse Stücke. Durch Auswaschen verliert das B-Sulfat $\frac{1}{3}$ Schwefelsäure und verwandelt sich in A-Sulfat. Die über Schwefelsäure getrocknete Verbindung bestand aus: $\overset{..}{Il}_2\overset{...}{S}+5\dot{H}$. Sie gab nämlich:

		Berechnet.	Gefunden.
$2\dddot{\text{Il}}$	3218,8	75,18	75,00
$1\dddot{\text{S}}$	500,0	11,68	11,94
$5\dot{\text{H}}$	562,5	13,14	13,06
$\dddot{\text{Il}}_2\dddot{\text{S}}+5\dot{\text{H}}$	4281,3	100,00	100,00

C-Sulfat der Ilmensäure.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure bildet das C-Sulfat der Ilmensäure graue, durchscheinende, hornähnliche Stücke. Die Zusammensetzung des C-Sulfats der Ilmensäure entsprach der Formel $\dddot{\text{Il}}_3\dddot{\text{S}}_5+15\dot{\text{H}}$. Es bestand nämlich aus:

		Berechnet.	Gefunden.
$3\dddot{\text{Il}}$	4828,2	53,55	53,49
$5\dddot{\text{S}}$	2500,0	27,72	26,84
$15\dot{\text{H}}$	1687,5	18,63	19,67
$\dddot{\text{Il}}_3\dddot{\text{S}}_5+15\dot{\text{H}}$	9015,7	100,00	100,00

Das C-Sulfat der niobigen Säure enthielt ¼ mehr Schwefelsäure als C-Sulfat der Ilmensäure. Dasselbe verhielt sich auch beim Erhitzen eigenthümlich. Dabei blähte sich das C-Sulfat der niobigen Säure zu bimsteinähnlichen, porösen Stücken auf, was beim C-Sulfat der Ilmensäure nicht stattfand.

Das C-Sulfat der niobigen Säure bestand aus $\dddot{\text{Nb}}_2\dddot{\text{S}}_5+10\dot{\text{H}}$.

		Berechnet.	Gefunden.
$2\dddot{\text{Nb}}$	3240,0	47,21	47,73
$5\dddot{\text{S}}$	2500,0	36,43	36,55
$10\dot{\text{H}}$	1125,0	16,36	15,72
$\dddot{\text{Nb}}_2\dddot{\text{S}}_5+10\dot{\text{H}}$	6865,0	100,00	100,00

Die Schwefelsäure verbindet sich also mit der Ilmensäure in bestimmten Proportionen; man könnte daher auch das A-Sulfat als ⅓ schwefelsaure Ilmensäure $=(\dddot{\text{Il}}_3\dddot{\text{S}}+12\dot{\text{H}})$,
„ B-Sulfat „ ½ „ „ $=(\dddot{\text{Il}}_2\dddot{\text{S}}+5\dot{\text{H}})$,
„ C-Sulfat „ 5/3 „ „ $=(\dddot{\text{Il}}_3\dddot{\text{S}}_5+15\dot{\text{H}})$
bezeichnen.

Es ist bemerkenswerth, dass sich die niobige Säure *und die* Tantalsäure unter sonst ganz gleichen Umständen

in anderen Proportionen mit der Schwefelsäure verbinden wie die Ilmensäure.

Das A-Sulfat der niobigen Säure ist nämlich nicht $\frac{1}{3}$, sondern $\frac{1}{9}$ schwefelsaure niobige Säure ($\dddot{\bar{N}}b_9\dddot{S} + 22\dot{\bar{H}}$), das C-Sulfat der niobigen Säure ist nicht $\frac{5}{3}$, sondern $\frac{5}{2}$ schwefelsaure niobige Säure ($\dddot{\bar{N}}b_2\dddot{S}_5 + 10\dot{\bar{H}}$). Das A-Sulfat der Tantalsäure ist weder $\frac{1}{3}$ noch $\frac{1}{9}$, sondern $\frac{1}{3}$ schwefelsaure Tantalsäure ($\dddot{\bar{T}}a_3\dddot{S} + 8\dot{\bar{H}}$).

3) *Ilmensaures Kali.*

Ilmensäure schmilzt mit Kali-Hydrat zu einer leichtflüssigen Salzmasse, die sich klar in wenig Wasser löst. Das ilmensaure Kali lässt sich nicht kystallisiren. Wenn man dagegen eine concentrirte Lösung von ilmensaurem Kali mit Weingeist mischt, so scheidet sich ilmensaures Kali in Form eines krystallinischen Pulvers ab, das über Schwefelsäure getrocknet, zu festen Stücken mit erdigem Bruche erhärtet.

Beim Erhitzen verlor das ilmensaure Kali 21,14 p.C. Wasser. Beim Schmelzen mit saurem schwefelsauren Ammoniak entwickelte das Salz viel Kohlensäure, die nach einer besonderen Bestimmung 7,89 p.C. betrug. Nach dem Lösen des sauren Salzes in Wasser, Fällen durch Ammoniak und Glühen wurden 68,07 p.C. Ilmensäure erhalten. Das geglühte Salz bestand hiermit aus:

Ilmensäure	68,07
Kohlensäure	7,89
Kali	24,04
	100,00

Nach Abzug der Kohlensäure, die das Salz während des Trocknens, das lange Zeit erforderte, angezogen hatte, bestand das wasserfreie ilmensaure Kali aus:

Ilmensäure	73,90
Kali	26,10
	100,00

Das Salz war mithin $\dot{K}a\dddot{\bar{I}}l + 5\dot{\bar{H}}$. Diese Formel giebt:

		Berechnet.	Gefunden.
$\dddot{\bar{I}}l$	1609,4	73,22	73,90
$\dot{K}$	588,8	26,78	26,10
$\dot{K}\dddot{\bar{I}}l$	2198,2	100,00	100,00

Im gewässerten Zustande bestand das Salz aus:

		Berechnet.	Gefunden.
$\dot{K}\ddot{\overline{I}}l$	2198,2	79,63	78,86
$5\dot{\overline{H}}$	562,5	20,37	21,14
$\dot{K}\ddot{\overline{I}}l+5\dot{\overline{H}}$	2760,7	100,00	100,00

Auf gleiche Weise bereitetes tantalsaures und niobigsaures Kali bestand aus $\dot{K}_3\dddot{\overline{T}}a_4+17\dot{\overline{H}}$, und das niobigsaure Kali bestand aus $\dot{K}_2\dddot{\overline{N}}b_3+12\dot{\overline{H}}$. Man erhält nämlich:

		Berechnet.	Gefunden.
$4\dddot{\overline{T}}a$	6360,00	78,27	78,33
$3\dot{K}$	1766,55	21,73	21,67
$\dot{K}_3\dddot{\overline{T}}a_4$	8126,55	100,00	100,00
$\dot{K}_3\dddot{\overline{T}}a_4$	8126,55	80,95	80,56
$17\dot{\overline{H}}$	1912,50	19,05	19,44
$\dot{K}_3\dddot{\overline{T}}a_4+17\dot{\overline{H}}$	10039,05	100,00	100,00
$3\dddot{\overline{N}}b$	4860,0	80,50	80,22
$2\dot{K}$	1177,7	19,50	19,78
$\dot{K}_2\dddot{\overline{N}}b_3$	6037,7	100,00	100,00
$\dot{K}_2\dddot{\overline{N}}b_3$	6037,7	81,73	81,79
$12\dot{\overline{H}}$	1350,0	18,27	18,21
$\dot{K}_2\dddot{\overline{N}}b_3+12\dot{\overline{H}}$	7387,7	100,00	100,00

4) *Ilmensaures Natron.*

Ilmensaures Natron kann man darstellen durch Schmelzen der geglühten Ilmensäure mit Natronhydrat und Lösen des Salzes in kochendem Wasser oder durch Kochen von Natronlauge mit A-Sulfat der Ilmensäure oder durch Lösen von frischgefälltem Ilmensäure-Hydrat in Natronlauge. Wenn man solche kochend bereitete möglichst concentrirte Lösungen nach der Filtration erkalten lässt, so scheiden sich die Verbindungen der Ilmensäure mit Natron krystallinisch ab.

Die Natronsalze der Ilmensäure sind weniger leicht in deutlichen Krystallen zu erhalten, als die der anderen Säuren der Tantalgruppe. Sie erscheinen gewöhnlich als krystallinisches Pulver. Doch habe ich auch Krystalle in prismatischen Formen und als blättrige Aggregate beobachtet.

Die Ilmensäure kann sich in 3 verschiedenen Proportionen mit Natron verbinden, zu $\dot{Na}_4\dddot{\overline{Il}}_3$, $\dot{Na}\dddot{\overline{Il}}$ und $\dot{Na}_3\dddot{\overline{Il}}_4$.

Die Ilmensäure zeichnet sich besonders durch die Leichtigkeit aus, mit der sie krystallinische basische Salze bildet, die nach den Formeln $\dot{Na}_4\dddot{\overline{Il}}_3 + 26\dot{H}$ und $\dot{Na}_4\dddot{\overline{Il}}_3 + 36\dot{H}$ zusammengesetzt sind.

Ebenso leicht entsteht das neutrale Salz $\dot{Na}\dddot{\overline{Il}}$. Dieses kann sich mit sehr verschiedenen Mengen Wasser verbinden.

Es wurden neutrale Natronsalze der Ilmensäure mit 7, 8, 9 und 13 Atomen Wasser beobachtet.

Endlich scheidet sich aus Flüssigkeiten, die kein überschüssiges Natronhydrat enthalten, noch ein saures Salz ab, das nach der Formel $\dot{Na}_3\dddot{\overline{Il}}_4 + 30\dot{H}$ zusammengesetzt war.

Die Analyse dieser Salze wurde bewirkt, indem die von allem anhängenden Wasser befreiten Salze in einem bedeckten Tiegel geglüht wurden, wodurch man den Gehalt von Krystallwasser erhielt.

Das gewogene, geglühte Salz wurde mit saurem schwefelsauren Ammoniak geschmolzen, die klar geschmolzene Salzmasse in lauwarmem Wasser gelöst, die Ilmensäure durch überschüssiges Ammoniak aus dieser Lösung gefällt, geglüht und gewogen und der Natrongehalt aus der Differenz des Gewichts der geglühten Säure und des geglühten Natronsalzes gefunden.

1) *Basisches ilmensaures Natron.*

Diess Salz bildet sich bei der Krystallisation aus einer Flüssigkeit, die viel überschüssiges Natronhydrat enthält. Es erscheint gewöhnlich als ein krystallinisches Pulver, nicht selten auch in blättrigen Aggregaten. Es bestand aus $\dot{Na}_4\dddot{\overline{Il}}_3$ und enthielt theils 26 Atome, theils 36 Atome Wasser. Man erhielt folgende Zusammensetzung:

		Berechnet	Gefunden. a.	Gefunden. b.
$3\dddot{\overline{Il}}$	4828,2	75,54	75,93	75,88
$4\dot{Na}$	1563,6	24,46	24,07	24,12
$\dot{Na}_4\dddot{\overline{Il}}_3$ =	6391,8	100,00	100,00	100,00

Das Salz mit 26 Atomen Wasser bestand aus:

$\dot{\mathrm{Na}}_4\dddot{\bar{\mathrm{I}}\mathrm{l}}_3$	= 6391,8	68,71	68,85
26 $\dot{\bar{\mathrm{H}}}$	= 2925,0	31,39	31,15
$\dot{\mathrm{Na}}_4\dddot{\bar{\mathrm{I}}\mathrm{l}}_3 + 26\dot{\bar{\mathrm{H}}}$	9316,6	100,00	100,00

Das Salz mit 36 Atomen Wasser bestand aus

$\dot{\mathrm{Na}}_4\dddot{\bar{\mathrm{I}}\mathrm{l}}_3$	= 6391,8	61,22	61,88
36 $\dot{\bar{\mathrm{H}}}$	= 4050,5	38,78	38,12
$\dot{\mathrm{Na}}_4\dddot{\bar{\mathrm{I}}\mathrm{l}} + 36\dot{\bar{\mathrm{H}}}$	= 10442,3	100,00	100,00

2. *Neutrales ilmensaures Natron.*

Neutrales ilmensaures Natron mit 7,6 und 9 Atomen Wasser bildet sich, wenn man Ilmensäure mit nicht zu viel überschüssigem Natronhydrat schmilzt, das Salz in möglichst wenig kochendem Wasser löst und die heiss filtrirte Lösung erkalten lässt.

Diese Salze erscheinen gewöhnlich in der Form eines krystallinischen Pulvers. Doch bildet das Salz mit 7 Atomen Wasser auch manchmal kleine seidenglänzende Prismen.

Neutrales ilmensaues Natron mit 13 Atomen Wasser erhielt ich durch Lösen von Ilmensäure-Hydrat in kochender Natronlauge und Krystallisiren bei — 10°. Dabei entstanden blättrige Krystalle von der Zusammensetzung $\dot{\mathrm{Na}}\dddot{\bar{\mathrm{I}}\mathrm{l}} + 13\dot{\bar{\mathrm{H}}}$. Diese Krystalle besassen die Eigenthümlichkeit, dass sie in ihrem Krystallwasser schmolzen, während die anderen Natronsalze der Ilmensäure beim Erhitzen ihr Krystallwasser verlieren, ohne dabei ihre Form zu verändern. Diese so verschieden zusammengesetzten Verbindungen des neutralen ilmensauren Natrons mit Wasser gaben bei der Analyse folgende Resultate.

Das wasserfreie neutrale ilmensaure Natron $\dot{\mathrm{Na}}\dddot{\bar{\mathrm{I}}\mathrm{l}}$ bestand aus:

	Berechnet.		Gefunden.				
			a	b	c	d	e
$\dddot{\bar{\mathrm{I}}\mathrm{l}}$	1609,4	80,46	80,42	80,34	80,36	80,40	80,34
$\dot{\mathrm{Na}}$	390,9	19,54	19,58	19,66	19,64	19,60	19,66
$\dot{\mathrm{Na}}\dddot{\bar{\mathrm{I}}\mathrm{l}}$	2900,3	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Das 7 fach gewässerte Salz bestand aus:

		Berechnet.	Gefunden.
$\dot{\mathrm{Na}}\ddot{\overline{\mathrm{Il}}}$	2000,3	71,76	71,43
$7\dot{\mathrm{H}}$	787,5	28,24	28,57
$\dot{\mathrm{Na}}\ddot{\overline{\mathrm{Il}}}+7\dot{\mathrm{H}}$	2787,8	100,00	100,00

Das 8fach gewässerte Salz bestand aus:

		Berechnet.	Gefunden.
$\dot{\mathrm{Na}}\ddot{\overline{\mathrm{Il}}}$	2000,3	68,98	69,00
$8\dot{\mathrm{H}}$	900,0	31,02	31,00
$\dot{\mathrm{Na}}\ddot{\overline{\mathrm{Il}}}+8\dot{\mathrm{H}}$	2900,3	100,00	100,00

Das 9fach gewässerte Salz bestand aus:

		Berechnet.	Gefunden.
$\dot{\mathrm{Na}}\ddot{\overline{\mathrm{Il}}}$	2000,3	66,40	65,91
$9\dot{\mathrm{H}}$	1012,5	33,59	34,09
$\dot{\mathrm{Na}}\ddot{\overline{\mathrm{Il}}}+9\dot{\mathrm{H}}$	3012,8	100,00	100,00

Das 13fach gewässerte Salz bestand aus:

		Berechnet.	Gefunden
$\dot{\mathrm{Na}}\ddot{\overline{\mathrm{Il}}}$	2000,3	57,78	58,00
$13\dot{\mathrm{H}}$	1462,5	42,22	42,00
$\dot{\mathrm{Na}}\ddot{\overline{\mathrm{Il}}}+13\dot{\mathrm{H}}$	3462,8	100,00	100,00

3. *Saures ilmensaures Natron.*

Saures ilmensaures Natron bildet sich, wenn man neutrales ilmensaures Natron in kochendem Wasser löst und die concentrirte heisse Lösung erkalten lässt. Dabei zerfällt das neutrale Salz in basisches Salz, welches gelöst bleibt und in saures Salz, welches sich krystallinisch abscheidet. Das neutrale ilmensaure Natron verhält sich in dieser Beziehung, wie das neutrale tantalsaure Natron. Man kann dasselbe auch nicht aus einer Lösung, die kein überschüssiges Natronhydrat enthält, umkrystallisiren, ohne dass es in saures Salz, welches sich abscheidet, und in basisches Salz, welches gelöst bleibt zersetzt wird.

Das saure ilmensaure Natron war analog dem sauren tantalsauren Natron, nach der Formel $\dot{\mathrm{Na}}_3\dddot{\overline{\mathrm{Il}}}_4$ zusammengesetzt. Die Analyse gab:

		Berechnet	Gefunden
$4\overline{Il}$	6436,6	84,59	84,95
$3\dot{N}a$	1172,7	15,41	15,05
$\dot{N}a_3\dddot{\overline{Il}}_4$	7610,3	100,00	100,00

Im gewässerten Zustand enthielt es 30 Atom. Wasser und bestand aus:

		Berechnet.	Gefunden.
$\dot{N}a_3\dddot{\overline{Il}}_4$	7610,3	69,28	69,50
$30\dot{H}$	3375,0	30,72	30,50
$\dot{N}a_3\dddot{\overline{Il}}_4+30\dot{H}$	10985,3	100,00	100,00

Unter den Natronsalzen der Ilmensäure findet man mehrere, deren stöchiometrische Constitution mit Natronsalzen der niobigen Säure und Tantalsäure übereinstimmt.

So hat $\dot{N}a\dddot{\overline{Il}}$ dieselbe Constitution wie $\dot{N}a\dddot{\overline{Nb}}$ und $\dot{N}a\dddot{\overline{Ta}}$.

Das 7fach gewässerte ilmensaure Natron ($\dot{N}a\dddot{\overline{Il}}+7\dot{H}$) stimmt überein mit $\dot{N}a\dddot{\overline{Nb}}+7\dot{H}$ und $\dot{N}a\dddot{\overline{Ta}}+7\dot{H}$. Das wasserfreie, saure, ilmensaure Natron ($\dot{N}a_3\dddot{\overline{Il}}_4$) hat dieselbe Constitution wie $\dot{N}a_3\dddot{\overline{Ta}}_4$. Dagegen habe ich 5*fach* gewässertes ilmensaures Natron ($\dot{N}a\dddot{\overline{Il}}+5\dot{H}$) nicht beobachtet, während sich 5fach gewässertes, niobigsaures Natron und 5fach gewässertes tantalsaures Natron leicht bilden.

Endlich wird die Ilmensäure noch besonders durch ihre Neigung charakterisirt die krystallinischen basischen Salze: $\dot{N}a_4\dddot{\overline{Il}}_3+26\dot{H}$ und $\dot{N}a_4\dddot{\overline{Il}}_3+36\dot{H}$ zu bilden.

Solche Salze lassen sich weder mit niobiger Säure, noch mit Tantalsäure darstellen, denn die Natronsalze dieser Säuren krystallisiren aus Flüssigkeiten, die viel überschüssiges Natronhydrat enthalten, als neutrale Natronsalze.

Ilmensaures Natron und Kaliumeisencyanür.

Wenn man eine Auflösung von ilmensaurem Natron mit Kaliumeisencyanür versetzt und hierauf Salzsäure zufügt, so bildet sich ein brauner Niederschlag. Niobigsaures Natron verhält sich unter diesen Umständen ganz ähnlich; man erhält ebenfalls einen braunen Niederschlag, nur ist seine Farbe weniger dunkel und gleicht der Farbe des frisch ge-

fällten Eisenoxydhydrats. Tantalsaures Natron giebt unter denselben Umständen einen schwefelgelben Niederschlag.

Ilmensaures Natron und Gallusgerbsäure.

Wenn man eine Auflösung von ilmensaurem Natron mit Galläpfeltinctur vermischt und hierauf Salzsäure zusetzt, so bildet sich ein Niederschlag, dessen Farbe aus Orange und Braun gemischt ist und der Farbe des Niederschlags sehr ähnlich ist, den man erhält, wenn man eine Lösung von Titansäure in Salzsäure mit Galläpfeltinctur versetzt. Niobigsaures Natron giebt unter diesen Umständen einen sehr ähnlich gefärbten Niederschlag, nur ist seine Farbe mehr orange. Tantalsaures Natron giebt unter denselben Umständen einen schwefelgelben Niederschlag.

Ueber die stöchiometrische Constitution der Tantalsäure, Zusammensetzung des Tantalits und Atom-Volumen von Tantal, Niobium und Ilmenium.

Die Ansichten der Chemiker über die stöchiometrische Constution der Tantalsäure sind abweichend. Berzelius betrachtete die Tantalsäure nach der Formel $\overset{\cdots}{\bar{\mathrm{T}}\mathrm{a}}$ zusammengesetzt, während H. Rose ihr die Formel $\ddot{\mathrm{T}}\mathrm{a}$ giebt. H. Rose's Ansicht gründet sich besonders auf die grosse Aehnlichkeit der Verbindungen der Niobsäure mit denen der Tantalsäure. Da aber H. Rose die Niobsäure aus gelbem Chloride darstellte, zu dessen Bereitung die aus bayerischem Columbite bereitete Säure gedient hatte, so bleibt noch auszumitteln, wie viel Antheil die in jenem Mineral enthaltene Tantalsäure an dieser grossen Aehnlichkeit hatte.

Aus meinen Beobachtungen folgt, dass die Tantalsäure aus 2 Atomen Metall und 3 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt sei. Die Gründe, auf welche sich diese Ansicht stützt sind folgende:

1) Tantal giebt viele Verbindungen, die bei der Annahme, dass die Tantalsäure 3 Atome Sauerstoff und das Tantalchlorid 3 Atome Chlor enthalten, in stöchiometrischer Hinsicht vollkommen übereinstimmen mit den analogen Verbindungen von Niobium und Ilmenium; unter diesen

Voraussetzungen sind nämlich folgende Verbindungen analog zusammengesetzt.

a) Schwefel-Verbindungen.

Schwefeltantal, Unterschwefelniob und Schwefelilmenium haben die gemeinsame Formel: $\overset{\prime}{R}_3\overset{\prime\prime\prime}{\bar{R}}$.

b) Chloride.

Tantalchlorid, niobiges Chlorid und Ilmenchlorid haben die gemeinsame Formel: $\bar{R}_2Cl_3$.

c) Säu ren.

Tantalsäure, niobige Säure und Ilmensäure haben die gemeinsame Formel $\dddot{\bar{R}}$.

d) Natronsalze.

Neutrales tantalsaures, niobigsaures und ilmensaures Natron haben die gemeinsame Formel $\dot{N}a\,\dddot{\bar{R}}$.

7fach gewässertes tantalsaures, niobigsaures und ilmensaures Natron haben die gemeinsame Formel $\dot{N}a\dddot{\bar{R}}+7\dot{\bar{H}}$.

Saures tantalsaures und ilmensaures Natron haben die gemeinsame Formel $\dot{\bar{N}}a_3\dddot{\bar{R}}_4$.

2) Das Schwefeltantal hat eine andere stöchiometrische Constitution, als das Schwefelniob und ist dem Unterschwefelniob analog zusammengesetzt. H. Rose giebt zwar dem Schwefelniob dieselbe Formel wie dem Schwefeltantal, nämlich $\overset{\prime\prime\prime}{\bar{R}}$; aber diese Formel stimmt nicht mit der Zusammensetzung des Schwefeltantals überein. Berechnet man nämlich die Zusammensetzung des Schwefeltantals nach H. Rose's Atomgew. des Tantals = 860 und nach seiner Formel $\overset{\prime\prime\prime}{\bar{T}a}$ so würde es bestehen aus:

2Ta	1720	74,14
3S	600	25,86
$\overset{\prime\prime\prime}{\bar{T}a}$	2320	100,00

Die Analysen von Berzelius und mir gaben aber für das Schwefeltantal einen grössern Schwefelgehalt, nämlich 27,24 und 26.98 p.C. Schwefel. Nach H. Rose's Analyse

müssten 100 Schwefeltantal 91,38 Tantalsäure geben, während Berzelius fand, dass dabei 89,65 Theile Tantalsäure gebildet werden. Ich fand, dass 100 Th. Schwefeltantal 90 Theile Tantalsäure gaben. Hier sind also Differenzen von 1,38 und 1,73 p.C.

Nimmt man dagegen an, dass die Tantalsäure nach der Formel $\dddot{\text{Ta}}$ zusammengesetzt sei, so beträgt das Atomgew. des Tantals 6,45 und die Zusammensetzung des Schwefeltantals wird analog mit der Zusammensetzung von Unterschwefelniob und von Schwefelilmenium, die alle die Formel $\dot{R}_3\dddot{R}$ gaben. Nach dieser Formel hat das Schwefeltantal folgende Zusammensetzung:

		Berechnet.	Berzelius.	Nach meinem Vers.	Im Mittel
5Ta	= 3225,0	72,89	72,76	73,02	72,89
6S	= 1200,0	27,11	27,24	26,98	27,11
$\dot{\text{Ta}}_3\dddot{\text{Ta}}$	= 4425,0	100,00	100,00	100,00	100,00

3) Bei der Annahme, dass die Tantalsäure aus 2 At. Metall und 3 At. Sauerstoff besteht, treten auch die Atom-Volume von Tantal, Niobium und Ilmenium zu einander in ein einfaches Verhältniss, was nicht der Fall ist, wenn man 2 Atom Sauerstoff in der Tantalsäure annimmt.

Diese Atom-Volume betragen dann:

		Proportion.
Tantal	$\frac{645}{10,78} = 62,6$	1
Niobium	$\frac{660}{6,47} = 102,0$	1,62
Ilmenium	$\frac{654,7}{3,63} = 180,3$	2,88

Die Atom-Volume von Tantal, Niobium und Ilmenium stehen daher zu einander sehr nahe in dem einfachen Verhältnisse von 2 : 3 : 6.

4) Die Zusammensetzung des Tantalits stimmt nicht mit H. Rose's Annahme überein, dass dieses Mineral nach der Formel $\dot{R}\ddot{\text{Ta}}_2$ zusammengesetzt sei. Von neueren Analysen dieses Minerals giebt keine einzige die Sauerstoff-Proportion von Basen und Säure = 1 : 4. Bei allen diesen

Analysen schwankt diese Proportion zwischen 1 : 4,48 und 1 : 4,89. Eine solche Proportion lässt sich nicht erklären, wenn die Tantalsäure 2 At. Sauerstoff enthalten sollte. Daher sah sich H. Rose auch zu der Annahme gezwungen, dass die Tantalite einen Theil ihrer Basen durch Verwitterung verloren haben sollten.

Nimmt man dagegen an, dass die Tantalsäure 3 Atome Sauerstoff enthalte, so bekommt der Tantalit die einfache Formel $\dot{R}_2\dddot{T}a_2$. Diese Formel erfordert nämlich, dass sich in dem Tantalite die Proportion der Sauerstoff-Atome der Basen zu denen der Säure wie 1 : 4,5 verhalte, was mit nachstehenden Analysen, bei denen diese Proportionen zwischen 1 : 4,48 und 1 : 4,89 schwanken, nahe übereinstimmt. Bei diesen Berechnungen konnten aber nur die finnischen Tantalite berücksichtigt werden. Den Tantaliten von Limoges ist ein der Zirkonerde ähnlicher Körper beigemengt, dessen Natur aber noch zweifelhaft ist; die schwedischen Tantalite hingegen sind zu stark mit Zinnstein verunreinigt.

Was endlich den von mir in der Tantalsäure des Tantalits von Kimito gefundenen Gehalt von niobiger Säure anbelangt, so konnte er bei diesen Berechnungen unberücksichtigt bleiben, da die Atom-Gew. von Niobium und Tantal nahe übereinstimmen und Tantalsäure und niobige *Saure gleiche stöchiometrische Constitution haben.* Die Zusammensetzungen der finnischen Tantalite war folgende:

Tantalit von Tamela.

	a. N. Nordenskiöld. (spec. Gew. 7,26)	Sauerstoff.	b. Brooks.	Sauerstoff.	c. Weber. (spec. Gew. 7,49)	Sauerstoff.
Zinnsäure	Spur.		0,50	—	0,66	
Tantalsäure	83,49	15,74	84,70	15,97	83,90	15,82
Eisenoxydul	13,75		14,29		13,81	
Manganoxydul	1,12	3,30	1,78	3,56	0,74	3,24
Kalk	—		—		—	
Kupferoxyd	—		0,04		0,11	
	98,36		101,81		99,22	

Tantalit von Kimito.

	d. N. Nordenskiöld (spec. Gew. 7,85)	Sauerstoff.	e. Warren.	Sauerstoff.	f. Weber. (spec. Gew. 7,27)	Sauerstoff.
Zinnsäure	1,26		6,81		9,14	
Tantalsäure	84,44	15,92	77,83	14,68	76,81	14,48
Eisenoxydul	13,41		8,47		9,49	
Manganoxydul	0,96	3,25	4,88	3,16	4,27	3,17
Kalk	0,15		0,50		0,41	
Kupferoxyd	0,14		0,24		0,07	
	100,36		98,73		100,19	

Tantalit von Björtboden.

	g. N. Nordenskiöld.	Sauerstoff.
Zinnsäure	1,78	
Tantalsäure	83,79	15,80
Eisenoxydul	13,42	3,34
Manganoxydul	1,63	
	100,62	

Die Sauerstoff-Proportion dieser finnischen Tantalite war daher folgende:

	Sauerstoff der Basen.		Sauerstoff der Tantalsäure.
a.	3,30	:	15,74 = 1 : 4,76
b.	3,56	:	15,97 = 1 : 4,48
c.	3,24	:	15,82 = 1 : 4,88
d.	3,25	:	15,92 = 1 : 4,89
e.	3,16	:	14,68 = 1 : 4,64
f.	3,17	:	14,48 = 1 : 4,56
g.	3,34	:	15,80 = 1 : 4,73
Im Mittel			7 : 32,94 = 1 : 4,70

Man sieht zugleich aus dieser Berechnung deutlich dass die Zinnsäure den Tantaliten als Zinnstein beigemengt ist, denn wollte man ihren Sauerstoff-Gehalt dem der Tantalsäure hinzufügen, so würde dadurch die normale Proportion bedeutend gestört werden.

Ueber die Zusammensetzung der Mineralien mit tantalähnlichen Säuren.

Ich habe bereits früher die Analysen einiger hierher gehörenden Mineralien mitgetheilt. Dieselben bedürfen aber insofern einer Correction, als ich damals die Ilmensäure als niobige Niobsäure berechnete. In diesen Analysen sind daher für 100 Th. niobiger Niobsäure ($\dddot{N}b\ddot{N}b$) 97,93 Th. Ilmensäure zu setzen.

Eine andere Correction betrifft das Vorkommen von Thorerde in einigen Niobmineralien, die ich früher nicht finden und bestimmen konnte, weil wir kein Mittel besassen Thorerde von den Oxyden der Cer-Gruppe zu trennen. Gegenwärtig habe ich mit Hülfe der Anwendung von unterschwefligsaurem Natron im Aeschynite 13,43 p.C., im Pyrochlor 8,88 p.C. und im Yttroilmenit 2,83 p.C. Thorerde gefunden.

Ueber die Zusammensetzung der Columbite.

Die Columbite und die aus denselben abgeschiedenen metallischen Säuren haben ein sehr verschiedenes spec. Gew. Es kommt dieses daher, dass einige Columbite Tantalsäure enthalten und dass in den Columbiten, die frei von Tantalsäure sind, verschiedene Mengen von niobiger Säure und Ilmensäure vorkommen.

Das spec. Gew. von Columbiten verschiedener Fundörter betrug:

1) *Columbit von Bodenmais.*

a. 6,46 Vogel.
b. 6,39 H. Rose.
c. 6,29 Hermann.
d. 6,08 Awdejeff.
e. 5,97 Chandler.
f. 5,70 H. Rose.
g. 5,69 Warren.

2) *Columbite von Middletown.*

h. 6,03 Oesten.
i. 5,80 Hermann.
k. 5,58 Chandler.
l. 5,48 Schlieper.

3) *Columbit von Limoges.*

m. 5,66 Damour.

4) *Columbit von Miask.*

n. 5,43—5,73 Hermann.

o. 5,46 Bromeis.
p. 5,44 Oesten.

5) *Columbit von Grönland.*

q. 5,37 Oesten.

Ebenso ist das spec. Gew. der aus diesen Columbiten abgeschiedenen metallischen Säuren sehr verschieden.

Dasselbe wurde nämlich gefunden, wie folgt:

Säure aus Columbit von Bodenmais.	5,71	Hermann.
„ „ „ „ Middletown.	5,70	Oesten.
„ „ „ „ „	5,38	„
„ „ „ „ „	5,10	Hermann.
„ „ „ „ Miask.	4,70	Oesten.
„ „ „ „ „	4,37	Hermann.

Man kann daher 3 Varietäten von Columbit unterscheiden, nämlich:

Tantal-Columbit,
Niob-Columbit und
Ilmen-Columbit.

Zu den Tantal-Columbiten gehören die Columbite mit einem Gehalte von Tantalsäure. Ihr spec. Gew. ist höher als 5,90 und die aus ihnen ausgeschiedene Säure hat ein höheres spec. Gew. als 5,10. Zu den Tantal-Columbiten gehören daher die sub a, b, c, d, und h aufgeführten Columbite von Bodenmais und Middletown.

Die Niob-Columbite enthalten eine metallische Säure, die vorzugsweise aus niobiger Säure besteht. Sie haben ein spec. Gew. von 5,50—5,90 und die abgeschiedene Säure hat ein spec. Gew., das nur wenig von der Zahl 5,0 abweicht. Zu den Niob-Columbiten gehören die Columbite von Bodenmais, Middletown und Limoges, sub: e, f, g, i, k, l, und m.

Die Ilmen-Columbite enthalten neben niobiger Säure auch viel Ilmensäure. Ihr spec. Gew. ist niedriger als 5,50 und das spec. Gew. der abgeschiedenen Säure ist niedriger als 5,0. Zu den Ilmen-Columbiten gehören besonders die Columbite von Miask und Grönland, sub: n, o, p und q.

Ich habe bereits früher alle 3 Varietäten von Columbiten analysirt und dabei folgende Resultate gefunden.

a) Tantal-Columbit von Bodenmais.

Das spec. Gew. des Minerals betrug 6,29 und da abgeschiedenen Säure 5,71.

Die Zusammensetzung war folgende:

Zinnsäure	0,45
Tantalsäure	25,25
Niobige Säure	48,28
Niobsäure	7,49
Eisenoxydul	14,30
Manganoxydul	3,85
Kupferoxyd	0,13
	99,75

Nach der Correction für Ilmensäure wird die Zı mensetzung dieses Minerals folgende:

		Sauerstoff.		Proportion.
Zinnsäure	0,45			
Tantalsäure	25,25	4,76		
Niobige Säure	41,68	7,71	15,09	3,73
Ilmensäure	14,09	2,62		
Eisenoxydul	14,30	3,17		
Manganoxydul	3,85	0,86	4,05	1
Kupferoxyd	0,13	0,02		
	99,75			

b) Niob-Columbit von Middletown.

Das spec. Gew. dieses Minerals betrug 5,80 unc der daraus abgeschiedenen Säure betrug 5,10.

Seine Zusammensetzung war:

Zinnsäure	0,40
Wolframsäure	0,26
Niobige Säure	64,43
Niobsäure	13,79
Eisenoxydul	14,06
Manganoxydul	5,63
Magnesia	0,49
	99,06

Nach der Correction für Ilmensäure wird die Zı mensetzung:

		Sauerstoff.		Proportion.
Zinnsäure	0,40			
Wolframsäure	0,26	0,05		
Niobige Säure	52,27	9,67	14,45	3,16
Ilmensäure	25,95	4,73		
Eisenoxydul	14,06	3,12		
Manganoxydul	5,63	1,26	4,57	1
Magnesia	0,49	0,19		
	99,06			

c) Ilmen-Columbit von Miask.

Das spec. Gew. des Minerals betrug 5,43—5,75 und das der abgeschiedenen Säure 4,37.

Als Zusammensetzung wurde gefunden:

		Sauerstoff.		Proportion.
Niobige Säure / Ilmensäure	80,47	14,96		3,22
Eisenoxydul	8,50	1,88	4,64	1
Manganoxydul	6,09	1,36		
Magnesia	2,44	0,96		
Yttererde	2,00	0,39		
Uranoxydul	0,50	0,05		
	100,00			

Was nun die Sauerstoff-Proportionen zwischen Basen und Säuren in den Columbiten anbelangt, so folgt aus vorstehenden Analysen, dass dieselbe zwischen den Proportionen 1 : 3,16 und 1 : 3,73 schwankte. Die Columbite können daher nicht blos aus einem Moleküle = Ṙ R̈ bestehen, sondern bilden sich durch Zusammenkrystallisiren von Molekülen von gleicher Form und verschiedener Zusammensetzung. Die Columbite sind daher heteromer.

Diese schwankende Zusammensetzung der Columbite folgt übrigens nicht blos aus meinen Analysen; sie zeigt sich auch in den Analysen aller andern Chemiker, die sich mit diesem Gegenstande beschäftigt haben. Rammelsberg hat in seinem Handbuche der Mineralchemie eine Zusammenstellung der Sauerstoff-Proportionen zwischen Basen und Säuren der Columbite gegeben. Demnach waren diese Proportionen folgende:

a) Columbit von Bodenmais.

1 : 3,07 H. Rose.
1 : 4,00 do.
1 : 3,55 do.
1 : 3,50 Awdejeff.
1 : 3,38 Jacobson.
1 : 3,34 Warren.
1 : 3,16 Chandler.

b) Columbit von Middletown.

1 : 3,63 Oesten.

1 : 3,15 Schlieper.
1 : 3,10 Chandler.

c) Columbit von Limoges.

1 : 3,20 Damour.

d) Columbit von Björkskär.

1 : 3,90 Nordenskiöld.

e) Columbit von Miask.

1 : 3,00 Oesten.
1 : 2,90 Bromeis.

f) Columbit von Grönland.

1 : 3,14 Oesten.
1 : 3,08 do.

Auch bei diesen Analysen zeigt sich daher deutlich, dass die Columbite aus 2 Molekülen a und b zusammengesetzt sind, von denen das Molekül b die Zusammensetzung $\dot{R}_3\dddot{R}_4$ und das Molekül a die Zusammensetzung $\dot{R}\dddot{R}$ hat. Es sind diess dieselben Moleküle, die sich auch bei den Verbindungen der tantalähnlichen Säuren mit Kali und Natron vorzugsweise bilden. Durch Zusammenkrystallisiren dieser beiden Moleküle können daher Sauerstoff-Proportionen entstehen, die in allen möglichen Verhältnissen zwischen den Proportionen 1 : 3 und 1 : 4 schwanken werden.

2) Ueber die Zusammensetzung von Samarskit, Yttroilmenit und Yttrotantalit.

a) Ueber die Zusammensetzung von Samarskit.

Der Samarskit hat ein spec. Gew. von 5,61—5,71. Seine Form ist die des Columbits. Beim Zusammenvorkommen mit Columbit kann daher der Samarskit auch mit Columbit zusammen krystallisiren. Dieses ist der Fall bei den Krystallen von Miask. Man kann dieses besonders an der Verschiedenheit des Bruchs erkennen. Der Samarskit hat nämlich einen ausgezeichneten, glatten, glänzenden, glasartigen Bruch, während der Columbit einen matten, unebenen, in's

körnige geneigten Bruch hat. Beobachtet man nun Bruchflächen von sonst ganz regelmässig ausgebildeten Krystallen von Samarskit, so bemerkt man ganz deutlich, dass sie stellenweis ganz glatt und glänzend, an anderen Stellen dagegen ganz matt und uneben sind. Untersucht man dann den Theil des Krystalls mit mattem Bruche näher, so findet man, dass er aus Columbit besteht. Da nun Samarskit nach der Formel $\dot{R}_2\dddot{\bar{R}}$, der Columbit dagegen nach der Formel $\dot{R}\dddot{\bar{R}} + n\dot{R}_3\dddot{\bar{R}}_4$ zusammengesetzt ist, so haben wir wieder hier einen recht augenscheinlichen Beweis von Heteromerie, nämlich ein Zusammenkrystallisiren von nicht blos 2, sondern sogar von 3 Molekülen von gleicher Form und verschiedener Zusammensetzung. Diese Moleküle sind:

$$\text{Samarskit} = \dot{R}_2\dddot{\bar{R}}.$$
$$\text{A-Columbit} = \dot{R}\dddot{\bar{R}}.$$
$$\text{B-Columbit} = \dot{R}_3\dddot{\bar{R}}_4.$$

Als Zusammensetzung des Samarskits habe ich gefunden:

Niobige Säure	44,54
Niobsäure	11,82
Magnesia	0,50
Manganoxydul	1,20
Eisenoxydul	8,87
Uranoxydul	16,63
Yttererde	13,29
($\dot{C}e\dot{L}n\dot{D}i$)	2,85
Glühverlust	0,33
	100,03

Nach der Correction für Ilmensäure würde der Samarskit bestanden haben aus:

		Sauerstoff.		Proportion.
Niobige Säure	34,12	6,31	10,45	1,43
Ilmensäure	22,24	4,14		
Magnesia	0,50	0,19	7,28	1
Manganoxydul	1,20	0,26		
Eisenoxydul	8,87	1,97		
Uranoxydul	16,63	1,84		
Yttererde	13,29	2,64		
($\dot{C}e\dot{L}n\dot{D}i$)	2,85	0,38		
Glühverlust	0,33			
	100,03			

Eine ganz ähnliche Zusammensetzung des Samarskits erhielten auch Peretz und Chandler bei ihren unter H. Rose's Leitung angestellten Analysen. Sie fanden nämlich:

	Peretz.	Sauerst.	Proport.	Chandler.	Sauerst.	Prop.
Zinnsäure				0,26		
Wolframsäure				0,48	0,09	
Niobige Säure / Ilmensäure	55,91	10,35	1,31	55,10	10,20	(10,29) 1,51
Magnesia	0,75	0,29		0,26	0,10	
Kalk	1,88	0,42				
Manganoxydul	15,94	3,54		0,44	0,09	
Eisenoxydul			(7,39) 1	15,05	3,34	(6,78) 1
Uranoxydul	16,77	1,98		19,22	2,27	
Yttererde	8,36	1,66		4,91	0,97	
Kupferoxyd	—	—		0,07	0,01	
	99,61			96,85		

In vorstehenden Analysen ist daher die Sauerstoffproportion folgende:

Ṙ		R⃛	
1	:	1,31	Peretz.
1	:	1,43	Hermann.
1	:	1,51	Chandler.

Im Mittel 3 : 4,25 = 1 : 1,41.

Diese Proportion ist nahe gleich 1 : 1,50. Die Formel des Samarskits ist daher: $\dot{R}_2\dddot{R}$.

H. Rose nimmt dagegen an, dass die Sauerstoff-Proportion zwischen Ṙ und R⃛ in dem Samarskit = 1 : 3 gesetzt werden müsse, dass daher der Samarskit nach der Formel $\dot{R}\dddot{R}$ zusammengesetzt sei und deshalb isomorph mit Columbit wäre. Um diese Sauerstoff-Proportion und diese Formel $\dot{R}\dddot{R}$ zu erhalten, nimmt H. Rose an, dass im Samarskit das Uran nicht als Oxydul, sondern als Oxyd enthalten sei. Dagegen wäre aber zu bemerken, dass bereits G. Rose, gleich nach seiner Entdeckung des Samarskits (Uranotantals) fand, dass dieses Mineral beim Eindampfen mit Schwefelsäure eine grüne Lösung gab. Eine solche dunkelgrüne Lösung erhält man noch leichter, wenn man Pulver von Samarskit mit einer Mischung von Schwefelsäure und schwefelsaurem Kali eindampft. Die Masse wird dabei so dunkelgrün, dass sie fast schwarz erscheint. Erst beim Erhitzen bis zum Glühen nimmt sie, in Folge der Oxydation des Uranoxyduls, eine gelbe Farbe an. Ausserdem kommt zusammen mit Samarskit noch ein anderes Mineral vor, der Yttroilmenit, welcher ebenfalls die *Form* des Samarskit hat. In diesem Minerale sinkt der

Gehalt an Uranoxydul bis auf 2 p.C. herab. Wenn also das Uran in diesen Mineralien als Oxyd enthalten wäre, und niobige Säure verträte, so müsste im Yttroilmenite der Gehalt an niobiger Säure bedeutend höher sein, als im Samarskite, der bis 19 p.C. Uranoxydul enthält. Dieses ist aber keineswegs der Fall. Dagegen steigt der Gehalt an Yttererde im Yttroilmenite bis auf 21 p.C. Man sieht also deutlich, dass das Uran in den Mineralien von der Form des Samarskits durch Yttererde verdrängt werden kann und auch hieraus folgt, dass das Uran nicht als Oxyd, sondern als Oxydul in diesen Mineralien enthalten sein müsse.

Noch habe ich eine andere Bemerkung H. Rose's in Betreff der Zusammensetzung des Samarskits zu beleuchten. Derselbe theilte nämlich in den Ber. d. Berl. Akademie 1862, p. 622 (dies. Journ. 88, 201) mit, dass Finkener und Stephens im Samarskite 4,25 — 4,35 p.C. Zirkonerde und 5,55 — 6,05 p.C. Thorerde gefunden hätten. Dieses würde also gegen 10 p.C. von Oxyden betragen, die aus ihrer Lösung in Salzsäure durch Kochen mit schwefelsaurem Kali gefällt werden können.

Als ich bei meiner früheren Analyse des Samarskits den Ammoniakniederschlag in Salzsäure löste und diese Lösung mit überschüssigem schwefelsauren Kali kochte, erhielt ich ein Doppelsalz, das 2,85 p.C. vom Gewichte des Samarskits, Oxyde enthielt, die ich auch in meiner Analyse als Oxyde der Cer-Gruppe angeführt habe. Diese Oxyde können auch Thorerde enthalten haben, die damals nicht von den Ceroxyden geschieden werden konnte, doch dürfte die Menge dieser Thorerde nicht mehr als die Hälfte jener Oxyde betragen haben. Der Samarskit würde daher ungefähr 1,5 p.C. Thorerde enthalten.

Was die Zirkonerde anbelangt, so hätte sie ebenfalls in dem Niederschlage enthalten sein müssen, den das schwefelsaure Kali bewirkte, da Zirkonerde aus ihrer Lösung in Salzsäure beim Kochen mit schwefelsaurem Kali als kalihaltige $\frac{1}{6}$-schwefelsaure Zirkonerde abgeschieden wird. Dieselbe löst sich nur wenig in Wasser auf und bleibt daher beim Lösen der Doppelsalze der Cerbasen und der Thorerde zurück. Ich habe auch, wie ich sogleich beim

Yttroilmenite erwähnen werde, einen solchen Rückstand erhalten. Derselbe bestand aus einem Gemenge von Ilmensäure und Titansäure. Ob derselbe auch etwas Zirkonerde enthielt, liess sich wegen seiner geringen Menge nicht mit Sicherheit ausmitteln.

Ueber die Zusammensetzung des Yttroilmenits.

Der Yttroilmenit ist etwas leichter wie der Samarskit; Sein spec. Gew. beträgt nur 5,39—5,45, während das des Samarskits 5,61—5,71 ist. Die Form des Yttroilmenits dagegen und sein ganzer äusserer Habitus, sind ganz übereinstimmend mit Samarskit. Auch in Betreff der chemischen Zusammensetzung sind sich Yttroilmenit und Samarskit sehr ähnlich, nur ist der Gehalt des Yttroilmenits an Uranoxydul viel geringer und sein Gehalt an Yttererde viel grösser als im Samarskite, was beweist, dass Uranoxydul durch Yttererde vertreten werden kann.

Als Zusammensetzung des Yttroilmenits habe ich gefunden:

	a.	Sauerst.		Proport.	b.	Sauerst.		Prop.
Titansäure	1,50	—		—	5,90			
Niobige Säure / Ilmensäure	61,33	11,43		1,60	57,81	10,77		1,46
Yttererde	19,74	3,92	7,10	1	18,30	3,64	7,35	1
Uranoxydul	5,64	0,62			1,87	0,20		
Eisenoxydul	8,06	1,77			13,61	2,99		
Manganoxydul	1,00	0,22			0,33	0,06		
Kalk	2,08	0,57			0,50	0,14		
(ĊeL̇nḊi)	geringe Menge				2,27	0,32		
Wasser	1,66							
	101,01				100,59			

Da bei vorstehenden Analysen niobige Säure und Ilmensäure nicht besonders bestimmt worden waren und ich den Yttroilmenit noch besonders auf einen Gehalt von Thorerde und Zirkonerde prüfen wollte, so habe ich dieses Mineral nochmals untersucht und dabei folgende Resultate erhalten.

Die durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali abgeschiedenen Säuren hatten ein spec. Gew. von 4,88.

Sie zerfielen beim Behandeln ihrer B-Sulfate mit Salzsäure von 1,09 spec. Gew. in:

Niobige Säure	43,2
Ilmensäure	56,8
	100,0

Der Ammoniakniederschlag wurde in Salzsäure gelöst und die Lösung mit überschüssigem schwefelsauren Kali gekocht. Dabei bildete sich ein Niederschlag, der zuerst mit einer Lösung von schwefelsaurem Kali und zuletzt mit kochendem Wasser gewaschen wurde. Hierbei blieb ein in Wasser unlöslicher Rückstand von 6,13 p.C. vom Gewicht des Minerals. Nach dem Schmelzen mit Natronhydrat löste sich von diesem Rückstande 3,13 p.C. Ilmensäure, während 3,0 p.C. ungelöst blieben. Man schmolz diese 3 p.C. Rückstand mit saurem schwefelsauren Kali, worauf er sich vollständig in Wasser löste. Man fällte diese Lösung durch Ammoniak und löste das Hydrat in Salzsäure. Es entstand eine gelbe Lösung, die bei gelinder Wärme bis zur Syrupsconsistenz verdunstet wurde. Dabei bildeten sich aber keine Krystalle von Zirkonerde. Die Masse trocknete zu einem gelben Firniss ein, der sich trübe in Wasser löste, und dessen Lösung mit Galläpfeltinctur einen ziegelrothen Niederschlag bildete und mit Zink Titanreaction gab. Diese Substanz bestand aus Titansäure, wie ich es bereits in meiner älteren Analyse angegeben habe. Ob der Titansäure auch noch eine geringe Menge Zirkonerde beigemengt war, liess sich nicht ausmitteln.

Die Lösung der durch das schwefelsaure Kali erzeugten Doppelsalze in Wasser wurde durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag in Schwefelsäure gelöst und das Sulfat schwach geglüht. Dabei erhielt man 8,83 p.C. schwefelsaure Salze der Oxyde der Cergruppe und der Thorerde. Diese Salze wurden in ihrem 100 fachen Gewicht Wasser gelöst und die Flüssigkeit, nach Zusatz von unterschwefligsaurem Natron, zum Kochen gebracht. Dabei schied sich unterschwefligsaure Thorerde ab, deren Menge 2,83 p.C. betrug. Nach Abzug ihres Aequivalents von Sulfat, das 4,54 p.C. betrug, von den oben erhaltenen 8,83 p.C. Sulfat bleibt 4,29 p.C. Sulfat der Cerbasen mit 2,48 p.C. Oxyden der Cerbasen.

Als Resultat dieser neuen Analyse des Yttroilmenits wurde erhalten:

		Sauerstoff.		Proportion.
Titansäure	3,00			
Ilmensäure	31,29	5,83	10,23	1,27
Niobige Säure	23,80	4,40		
Yttererde	21,03	4,18	8,02	1
Uranoxydul	3,01	0,35		
Eisenoxydul	11,07	2,45		
Manganoxydul	0,26	0,05		
Talkerde	0,80	0,31		
Thorerde	2,83	0,34		
($\dot{C}e$, $\dot{L}n$, $\dot{D}i$)	2,48	0,34		
	99,57			

Bei Berechnung der Sauerstoff-Proportionen des Yttroilmenits ist die Gegenwart von Titansäure störend, da dieselbe eine von den übrigen Bestandtheilen des Minerals abweichende stöchiometrische Constitution hat und daher keinen dieser Bestandtheile vertreten kann. Ich betrachte daher den Gehalt des Yttroilmenits an Titansäure nicht als zur Mischung des Minerals gehörend, sondern als fremdartige Beimengung. Die Titansäure war also dem Yttroilmenit auf ähnliche Weise beigemengt wie die Zinnsäure dem Tantalite. Was nun die Sauerstoff-Proportionen des Yttroilmenits anbelangt, so wurden sie wie folgt gefunden:

$$
\begin{array}{rcl}
 & \dot{R} & \dddot{R} \\
a = & 1 & : 1{,}60 \\
b = & 1 & : 1{,}46 \\
c = & 1 & : 1{,}27 \\
\hline
\text{Im Mittel } & 3 & : 4{,}33 = 1 : 1{,}44.
\end{array}
$$

Die Sauerstoff-Proportion des Yttroilmenits ist daher ganz gleich der des Samarskits, nämlich gleich 1 : 1,50. Der Yttroilmenit hat daher dieselbe Formel wie der Samarskit, nämlich $\dot{R}_2\dddot{R}$.

c) *Ueber die Zusammensetzung des Yttrotantalits.*

Der Yttrotantalit hat in chemischer Hinsicht grosse Aehnlichkeit mit Yttroilmenit. Man kann nämlich denselben betrachten als einen Yttroilmenit, in dem niobige Säure und Ilmensäure durch Tantalsäure vertreten werden. Diess verdient besonders deshalb Beachtung, weil es dadurch sehr

wahrscheinlich wird, dass der Yttrotantalit, der bisher noch nicht in Krystallen gefunden wurde, die Form des Samarskits, Columbits und Wolframs haben dürfte, wodurch seine Stellung im Systeme sicherer wird. Ausserdem liefert diese grosse Aehnlichkeit der Zusammensetzung von Yttrotantalit und Yttroilmenit einen neuen Beweis dafür, dass sich Tantalsäure, niobige Säure und Ilmensäure gegenseitig vertreten können, dass sie mithin eine gleiche stöchiometrische Constitution besitzen.

Die neueren Analysen des Yttrotantalits von Peretz, Chandler und Potika ergeben nämlich folgende Zusammensetzung dieses Minerals:

	Peretz.	Chandler.	Potika.	Mittel.	Sauerstoff.		Proport.
Zinnsäure	—	0,10	0,10	0,10			
Wolframsäure	0,57	1,85	0,49	0,97	0,19	10,79	1,42
Tantalsäure	55,80	57,27	55,60	56,22	10,60		
Yttererde	20,22	18,64	25,52	21,46	4,27	7,59	1
Uranoxydul	3,75	5,10	7,00	5,28	0,62		
Eisenoxydul	5,96	4,82	0,77	3,85	0,85		
Kalk	7,18	4,78	3,60	5,18	1,47		
Magnesia	1,33	0,75	0,19	0,76	0,29		
$(\dot{C}e\dot{L}n\dot{D}i)$	—	—	1,85	0,62	0,08		
Kupferoxyd	0,40	0,69	0,43	0,50	0,01		
Wasser	4,86	6,00	4,11	4,99			
	100,07	100,00	99,67	99,93			

Die mittlere Sauerstoff-Proportion des Yttrotantalits ist daher = 1 : 1,42. Es ist dieses also dieselbe Sauerstoff-Proportion wie beim Yttroilmenit und Samarskit. Daher kann man annehmen, dass der Yttrotantalit auch dieselbe Krystallform haben dürfte, wie Samarskit und Yttroilmenit, und dass alle diese Mineralien nach der Formel $\dot{R}_2\dddot{\overline{R}}$ zusammengesetzt seien. Die Mineralien von der Form des Wolframs und Columbits bilden also in stöchiometrischer Hinsicht 3 Gruppen von gleicher Form und verschiedener Zusammensetzung, nämlich:

1) Wolfram = $\dot{R}\dddot{W}$.

2) Columbit = $(\dot{R}\dddot{\overline{R}} + n\dot{R}_3\dddot{\overline{R}}_4)$.

3) $\left\{\begin{matrix}\text{Samarskit}\\ \text{Yttroilmenit}\\ \text{Yttrotantalit}\end{matrix}\right\} = \dot{R}_2\dddot{\overline{R}}$.

3) Ueber die Zusammensetzung des Pyrochlors von Miask

Als Resultat meiner früheren Analyse des Pyrocl erhielt ich:

Niobige Säure	46,15
Niobsäure	14,68
Titansäure	4,90
(ĊeL̇nḊi)	15,23
Yttererde	0,94
Eisenoxydul	2,23
Kalkerde	9,80
Magnesia	1,46
Kalium	0,54
Natrium	2,69
Fluor	2,21
	100,83

Nach der Correction für Ilmensäure wird diese Anal

			Sauerstoff.	
Titansäure	4,90	65,73	1,94	
Niobige Säure	33,21		6,14	11,29
Ilmensäure	27,62		5,15	
(ĊeL̇nḊi)		15,23	2,03	
Yttererde		0,94	0,18	
Eisenoxydul		2,23	0,49	6,05
Kalkerde		9,80	2,80	
Magnesia		1,46	0,55	
Kalium		0,54	0,11	
Natrium		2,69	0,92	1,03
Fluor		2,21	0,94	
		100,83		

Diese Analyse stimmt daher nahe überein mit den sultaten, die Wöhler bei der Analyse des Pyrochlors Miask erhielt, bei welcher Gelegenheit Wöhler be einen Gehalt von Thorerde in diesem Minerale auff Danach bestand der Pyrochlor aus:

Titansäure, Tantalähnliche Säuren	67,37
Ceroxyd, Thorerde	13,15
Yttererde	0,81
Eisenoxydul	0,14
Kalk	10,98
Natron	5,29
Fluor	3,23
Wasser	1,16
	103,41

Ich habe den Pyrochlor von Miask nochmals unters um die in diesem Minerale enthaltene Thorerde quanti zu bestimmen, und um einige Erfahrungen zu benut

die ich in Betreff einer genaueren Scheidung von Ilmensäure, niobiger Säure und Titansäure gemacht hatte.

Bei dieser Analyse wurden nach dem Schmelzen des Pyrochlors mit saurem schwefelsauren Kali tantalähnliche Säuren erhalten, deren spec. Gew. 4,20 betrug.

Nach dem Behandeln der B-Sulfate dieser Säuren mit Salzsäure von 1,09 spec. Gew. zerfielen sie in:

Niobige Säure	22,10
Ilmensäure	77,90
	100,00

Titansäure, Cerbasen und Thorerde wurden wie beim Yttroilmenite geschieden.

Von Zirkonerde enthielt auch der Pyrochlor keine deutliche Spur.

Nach dieser neuen Analyse bestand der Pyrochlor von Miask aus:

		Sauerstoff.		Gefunden.	Angenom.
Titansäure	3,23	1,28			
Niobige Säure	13,65	2,52	11,49	12,05	12
Ilmensäure	48,15	8,97			
Thorerde	8,88	1,08			
(Ce, Ln, Di)	6,20	0,90	5,72	6	6
Eisenoxyd	1,54	0,34			
Kalkerde	11,97	3,40			
Kalium	0,54	0,11			
Natrium	2,69	0,92	1,03	1,08	1
Fluor	2,21	0,94			
	99,06				

Aus diesen Analysen folgt klar, dass im Pyrochlor von Miask auf 1 Atom RFl 6 Atome $\dot{R}$ enthalten sind, und dass auf 1 Atom $\dot{R}$ eine Menge tantalähnlicher Säuren kommt, die 2 Atome Sauerstoff enthält. Demnach ist die Formel des Pyrochlors von Miask $= 2\dot{R}_3\dddot{R}_2 + RFl$.

Die Titansäure dagegen gehört nicht zur Mischung des Minerals, sondern ist demselben als Verunreinigung beigemengt, wie diess mit der Titansäure des Yttroilmenits und der Zinnsäure des Tantalits der Fall ist.

Zum Pyrochlore gehören noch Mineralien von Brevig und Fredrikswärn, die sich durch einen Wassergehalt auszeichnen, so wie wahrscheinlich auch: Mikrolith und Pyrrhit. Alle diese Mineralien sind aber noch zu ungenügend untersucht, um über ihre wahre Natur urtheilen zu können.

Wir hätten uns endlich noch mit 2 Gruppen von Mineralien zu beschäftigen, die in der Form des Aeschynits und Fergusonits krystallisiren.

Die Form des Aeschynits haben, ausser Aeschynit, auch Euxenit und Wöhlerit. Bis jetzt sind aber die Beziehungen der Mischung dieser Mineralien unter einander nicht ganz klar. Ich werde daher diesen Gegenstand noch einer besonderen Bearbeitung unterwerfen.

Zu den Mineralien mit der hemiedrisch tetragonalen Form des Fergusonits gehören, ausser Fergusonit, noch Tyrit und Kali-Tyrit. Die Sauerstoff-Proportion zwischen Basen und Säuren ist in diesen Mineralien = 1 : 1. Ausserdem enthalten sie verschiedene Mengen von Wasser. Ihre allgemeine Formel wäre daher: $\dot{R}_3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{R}} + n\dot{H}$.

Werfen wir schliesslich noch einen Blick auf die Sauerstoff-Proportionen der Gesammtheit der Mineralien mit einem Gehalte von tantalähnlichen Säuren, so wird man durch die grosse Einfachheit dieser Proportionen, bei häufig so complicirter quantitativer Zusammensetzung überrascht. Man wird darin eine Bürgschaft finden, dass die chemische Constitution dieser Classe von Mineralien richtig erkannt sein dürfte. Die Sauerstoff-Proportionen zwischen Basen und Säuren in den Mineralien mit tantalähnlichen Säuren sind nämlich folgende:

$\dot{R} : \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{R}}$		Formel
1 : 1	Fergusonit, Tyrit, Kali-Tyrit	$\dot{R}_3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{R}} + n\dot{H}$.
1 : 1,5	Samarskit, Yttroilmenit, Yttrotantalit	$\dot{R}_2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{R}}$.
1 : 2	Pyrochlor von Miask	$2\dot{R}_3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{R}}_2 + R Fl$.
1 : 3	A-Columbit	$\dot{R} \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{R}}$.
1 : 4	B-Columbit	$\dot{R}_3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{R}}_4$.
1 : 4,5	Tantalit	$\dot{R}_2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{R}}_3$.

IX.

Die tantalitartigen Mineralien in der Nähe von Torro.

In Folge des Streites, der sich vor einigen Jahren über v. Kobell's Diansäure erhob (s. dies. Journ. **79**, 291. **83**, 106. 193. 449. Pogg. Ann. **92**, 482. Compt. rend. **53**, 1044.) hatte schon Arppe vermuthet, dass das Mineral, in welchem v. Kobell die Diansäure gefunden zu haben meinte, nicht von der Fundstätte der eigentlichen Tantalite von Tammela sondern von einer Fundstätte der Columbite herrühren möchte, denn bis jetzt waren alle Tantalite von Tammela und Somero (Finland) nur tantalsäurehaltig befunden worden.

A. Nordenskjöld hat nun auf einer Reise in jene bemerkenswerthen Quarzbrüche bei Torro genauere Untersuchungen über die dort vorkommenden tantalhaltigen Mineralien angestellt und theilt darüber folgendes Resultat mit. (Oefversigt of Acad. Förhandl. 1863 **20**, 443).

Es finden sich unter den Tantalit-Mineralien jener Gruben in der That fast in jedem Quarzbruch geringe Mengen columbitartige, welche bisher nicht genauer untersucht und von den ersteren durch bestehende Merkmale unterschieden wurden. So kommt z. B. der wirkliche Tantalit in dimorpher Gestalt vor, nämlich rhombisch, wie schon lange bekannt, und quadratisch, wie ihn der Verf. zuerst gefunden hat. Die letztere Varietät nennt der Verf. *Tapiolit* (nach einer alten finländischen Gottheit).

Der eigentlich rhombisch-krystallisirende *Tantalit* ist bis jetzt in jenen Gegenden nur beim Dorfe Torro in Härkesaari's Quarzbruch gefunden worden, wo er in einem jungen Granitgang am Rande des grossen Tammela Moors eingesprengt vorkommt. Von hier stammt fast aller in europäischen Mineraliensammlungen verbreiteter Tantalit.

Der quadratisch-krystallisirende *Tapiolit* vom Gut Kulmala im Dorf Jukkula (Kirchspiel Tammela) stimmt in seiner Zusammensetzung mit dem Tantalit von Härkesaari völlig überein, wie sowohl die Analysen des Verf. als die

von Arppe darthun, nur hielt letzterer das Mineral für wirklichen Tantalit, da er nicht Krystalle in Händen hatte. Die Zusammensetzung ist

	nach Arppe.		nach Nordenskjöld.	
Tantalsäure	83,66	82,71	83,06	
Zinnsäure	0,80	0,83	1,07	(mit Spur Wolframs.)
Eisenoxydul	15,54	15,99	15,78	

Vor dem Löthrohr verhält sich Tapiolit ganz wie Tantalit, jedoch mit dem Unterschied, dass er nicht auf Mangan reagirt. Härte = 6, spec. Gew. = 7,35 — 7,37, Glanz stark metallisch oder diamantähnlich.

Die gewöhnlichen Formen des Tapiolits sind Combinationen eines Quadratoctaëders erster mit einem solchen zweiter Ordnung und dem zu letzteren gehörigen Prisma, sowie mit der geraden Endfläche. Axenverhältniss $a : c = 1 : 0{,}6464$.

Die Krystalle des Tapiolits sind in Winkeln und Axenverhältnissen isomorph mit denen des Rutils und Zirkons.

Aus den vorhandenen Analysen lässt sich mit dem gegenwärtigen Atomgewicht des Tantals keine annehmbare Formel weder für Tapiolit noch für die anderen wirklichen Tantalsäuremineralien berechnen. Denn eine theilweise Zersetzung derselben anzunehmen ist bei dem frischen, unversehrten Aeusseren des Tapiolits und der anderen (nicht des Ixiolits) kaum statthaft. Da in ihnen der Tantalsäuregehalt zwischen 83,49 und 85,7 p.C. schwankt, so hat man nach Rose's Atomgewicht die Wahl zwischen $\dot{F}e\ddot{T}a_2$ und $\dot{F}e_2\ddot{T}a_5$.

Der Tapiolit wird begleitet von Beryll, Turmalin und ein wenig Arsenikkies in dem Pegmatit-Granit unweit des Gutes Kulmala. Zwischen dem Tapiolit-Bruch und dem Gutshof liegt ein grösserer Berg, in dessen Abhang ebenfalls einige Gruben sich befinden und diese führen den später uz beschreibenden Columbit von Sukkula.

Columbit. Fast in allen Quarzbrüchen der Kirchspiele Tammela oder Somero findet man bei gehörigem Nachsuchen kleine Krystalle oder Drusen tantalitartiger Mineralien, die bisher als wirkliche Tantalite betrachtet, aber noch von Niemand untersucht worden sind. Der Verf. sammelte hinreichendes Material zur Untersuchung von mehreren Fundorten und fand, dass diese Mineralien alle Unterniobsäure

und keine Tantalsäure enthalten. In den Tammela- und Somero-Quarzbrüchen ist daher der Columbit weit verbreiteter als der Tantalit, während die Tantalite einzig auf Härkesaari und Kulmala (Tapiolit) beschränkt sind.

Columbite kommen vor in Kulmala, Heponnity, Laurinmäki und Pennikoja.

Der Columbit *vom Gut Kulmala* im Dorfe Sukkula bildet platte, glänzende, längsgestreifte Lamellen des rhombischen Systems, an denen ausser einigen nicht näher bestimmten Octaëderflächen die Begränzungen

$_0P, \infty\bar{P}\infty, \infty\breve{P}\infty, \infty P, \infty\breve{P}\tfrac{3}{2}, \breve{P}\infty, 2\breve{P}\infty$ auftreten.

$\infty\breve{P}\infty$	: $\breve{P}\infty$	131° 30′
$\infty\bar{P}\infty$	: ∞P	140° 18′
$\infty\bar{P}\infty$	: $\infty\breve{P}\tfrac{3}{2}$	153° 40′
$\infty\bar{P}\infty$	: $\infty\breve{P}3$	112° 0′

Die schwarzen, anscheinend unveränderten Krystalle von 5,75 spec. Gew. sind in grauweissem Albit oder Oligoklas eingesprengt und bestehen aus

Unterniobsäure	79,27
Zinnoxyd mit Wolframsäure	0,82
Eisenoxydul	17,18
Manganoxydul	3,42
	100,69

Das spec. Gew. der über der Gaslampe stark geglühten Säure war = 5,34, mit ein wenig Borax im Porcellanofen geschmolzen und dadurch krystallisirt erhalten = 5,08.

Der Columbit aus dem *Heponnity-Quarzbruch* nahe beim Dorf Torro, welcher mit Turmalin und Beryll zusammen vorkommt, ist schwarzgrau. Die aus ihm dargestellte, von Zinn- und Wolframsäure befreite Säure hatte 4,91 und mittelst Borax krystallisirt 5,15 spec. Gew. und alle Eigenschaften der Unterniobsäure.

Der Columbit von *Laurinmäki* oder Kiwiwuorenwehmais nahe beim Dorf Torro bildet langgezogene schwarzgraue Prismen von 6,11 spec. Gew.

$\infty\breve{P}\infty$	: $2\breve{P}\infty$	151° 5′
$2\breve{P}\infty$	: ∞P	124° 0′
∞P	: $\infty\breve{P}\infty$	129° 6′

Er findet sich mit Adelpholit und Beryll in Oligoklas

eingesprengt, ist theilweis schon zersetzt und oxydirt und besteht aus:

Unterniobsäure	80,96
Zinnsäure	1,79
Kupferoxyd	1,05
Thonerde	0,90
Eisenoxyd	10,06
Manganoxyd	4,74
Kalk u. Magnesia	Spur

Der Columbit von Kaidasuo auf Pennikoja's Hofbesitz im Kirchspiel Somero kommt in einem Granit vor nebst Albit, Spodumen, Lepidolith, Beryll, Turmalin, Ainalit und einem adelpholitähnlichen Minerale. Er bildet schwarzgraue, aussen mit Metalloxyden überzogene Prismen von 5,61 spec. Gew., welche in Feldspath, Quarz oder Beryll eingesprengt sind, zahlreiche aber wenig glänzende Flächen, darunter namentlich $\infty\bar{P}\infty, \infty\breve{P}\infty, 0P, \breve{P}\infty$ u. $2\breve{P}\infty$, besitzen und wahrscheinlich theilweis zersetzt sind. Ihre Zusammensetzung ist

Unterniobsäure	81,70
Zinnsäure	1,87
Kupferoxyd	0,28
Thonerde	2,71
Eisenoxyd	9,26
Manganoxyd	3,91
Kalk	Spur
	99,73.

Die über der Gaslampe geglühte Säure hatte das spec. Gew. = 5,31

Ainalit nennt der Verf. ein isomorphes Gemisch von Zinn- und Unterniobsäure (möglicher Weise auch Tantalsäure), welches in kleinen Drusen und Krystallen bei Pennikoja, in grösseren wahrscheinlich bei Mäkitulokaj in Sukkula eingesprengt vorkommt.

Mit dem Columbit bei Laurinmäki findet sich ein wasserhaltiges Niobsäuremineral, welches N. Nordenskjöld *Adelpholith* genannt und der Verf. in seiner „Beschreibung der in Finland gefundenen Mineralien" 2. Aufl. p. 144 vollständig beschrieben hat. In dieser Beschreibung ist angegeben, dass dieses Mineral mit Tantalit bei Rosendal unweit Björkboda vorkomme. Jetzt verbessert der Verf. diese Angabe dahin, dass das in Rede stehende Mineral nicht

Adelpholith, sondern Malakon sei, denn die kleinen quadratischen Prismen haben die Zusammensetzung

Kieselsäure	24,33
Zirkonerde	57,42
Eisenoxyd	3,47
Kalkerde	3,93
Zinnoxyd	0,61
Wasser	9,53.

Ein Mineral, welches Unterniobsäure und Titansäure enthält, findet sich bei Rajamäki unweit Torro an der Grenze der Kirchspiele Tammela und Somero. Es gleicht dem gewöhnlichen Titaneisen oder Ilmenit, ist aber vom Verf. noch nicht näher untersucht. Seine Begleiter sind Beryll und Turmalin.

X.

Ueber die Zusammensetzung von Wöhlerit, Aeschynit und Euxenit, sowie Bemerkungen über Zirkonerde.

Von

R. Hermann.

Bei meiner Revision der Zusammensetzung der Niob-Mineralien bemerkte ich, dass es eine Gruppe von Mineralien gäbe, deren Glieder die Form des Aeschynits besässen, deren chemische Constitution aber noch nicht hinreichend festgestellt wäre, um die Beziehungen zwischen ihrer Mischung und ihrer Form klar zu erkennen. Ich behielt mir daher vor, diese Mineralien einer besonderen Bearbeitung zu unterwerfen. Dieselben sind: Wöhlerit, Aeschynit und Euxenit. Ihre Form gehört zum rhombischen Krystall-System. Die Resultate der Abmessungen waren:

Euxenit. 1,0190 : 1 : 1,0482. $\infty P\frac{1}{2}$ 126°; $2\bar{P}\infty$ 51° (Forbes).

Wöhlerit. 0,9950 : 1 : 1,0599. $\infty P\frac{1}{2}$ 127° 6′; ∞P 90° 48′; $\infty P2$ 52° 34′; $\infty P3$ 35° 18′; $\frac{1}{3}\bar{P}\infty$ 140° 54′; $\bar{P}\infty$ 82° 50′ (Dauber).

Aeschynit. 0,9899 : 1 : 1,0002. ∞P 90°; ∞P½ 127° 19′; ½P̆∞ 73° 44′; ½P̆2 68°, 128°, 158° 36′ (MK). (G. Rose).

Es liess sich daher schon wegen der Uebereinstimmung der Form erwarten, dass diese Mineralien auch rücksichtlich ihrer chemischen Constitution zu einander in inniger Beziehung stehen würden. In der That habe ich auch gefunden, dass ihre Mischung durch die gemeinsame Formel $\dot{R}_2\ddot{R} + n\dot{R}\dddot{R}$ ausgedrückt werden könne. Dabei ist es interessant und in stöchiometrischer Hinsicht wichtig, dass in diesen Mineralien Titansäure durch Kieselsäure und Zirkonerde durch einatomige Basen vertreten werden. Es wirft dieses ein neues Licht auf die noch immer streitige stöchiometrische Constitution der Kieselsäure und der Zirkonerde, denn durch die isomorphe Vertretung der Titansäure und der Zirkonerde durch einatomige Basen werden neue Beweise geliefert, dass die Kieselsäure 2 Atome und die Zirkonerde blos 1 Atom Sauerstoff enthalten.

Untersuchen wir nun die Zusammensetzung der Mineralien der Aeschynit-Gruppe näher.

1) Wöhlerit.

Der Wöhlerit findet sich bei Brewig in Norwegen. Derselbe wurde von Scheerer entdeckt und näher untersucht. Danach bestand er aus:

		Sauerstoff.	
Niobige Säure	14,47	2,68	
Kieselsäure	30,62	15,89	
Zirkonerde	15,17	5,08	15,63
Eisenoxydul	1,91	0,42	
Manganoxydul	1,55	0,35	
Kalk	26,19	7,48	
Magnesia	0,40	0,16	
Natron	8,39	2,14	
Wasser	0,24		
	98,94		

Aus dieser Analyse ergiebt sich, dass der Sauerstoff-Gehalt der Basen nahe gleich ist dem der Kieselsäure; aber es würden keine Basen übrig bleiben, um die niobige Säure zu sättigen. Ich habe daher die Analyse dieses Minerals wiederholt, und dabei folgende Resultate erhalten.

		Sauerstoff.		Gef.	Angenomm.
Niobige Säure	11,58	2,14		2,82	3
Kieselsäure	29,16	15,15		20	20
Zirkonerde	22,72	5,97			
Kalk	24,98	7,10			
Eisenoxydul	1,28	0,28	16,04	21,17	21
Manganoxydul	1,52	0,34			
Magnesia	0,71	0,40			
Natron	7,63	1,95			
Wasser	0,33				
	99,91				

Da sich die Sauerstoff-Atome von $\dddot{\bar{\mathrm{R}}} : \ddot{\mathrm{S}}\mathrm{i} : \dot{\mathrm{R}}$ im Wöhlerite sehr nahe wie 3 : 20 : 21 verhalten, so folgt aus dieser Proportion für dieses Mineral die Formel $10\dot{\mathrm{R}}_2\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{i} + \dot{\mathrm{R}}\ddot{\bar{\mathrm{N}}}\mathrm{b}$

Die aus dem Wöhlerite abgeschiedene niobige Säure hatte ein spec. Gew. von 5,00 was genau mit dem spec. Gew. der niobigen Säure übereinstimmt.

Was die im Wöhlerit enthaltene Zirkonerde anbetrifft, so habe ich dieselbe vielfach näher untersucht, da Scheerer die Vermuthung aussprach, dass dieselbe vielleicht noch Ceroxyd enthalten könne. Ich habe dabei nicht blos die Oxyde der Cer-Gruppe, sondern auch noch Thonerde, Beryllerde, Titansäure, Thorerde und Yttererde berücksichtigt. Die Zirkonerde des Wöhlerits wurde wie folgt dargestellt. Das Mineral wurde mit Kalihydrat geschmolzen, die Schmelze in Salzsäure gelöst und die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Beim Behandeln des trocknen Rückstandes mit verdünnter Salzsäure blieben Kieselsäure und niobige Säure ungelöst. Dieselben wurden mit Flusssäure eingedampft, wobei ein Rückstand blieb, der nach längerem Glühen unreine niobige Säure zurückliess, die mit Kali geschmolzen, filtrirt und mit Salzsäure und Ammoniak niedergeschlagen, reine niobige Säure gab.

Die Lösung der Basen in Salzsäure wurde durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag bestand grösstentheils aus Zirkonerde, verunreinigt durch Eisenoxyd und Manganoxyd.

Man schmolz sie mit Kalihydrat. Dabei bildete sich nach der Behandlung mit Wasser eine grüne Lösung von mangansaurem Kali. Ausser Mangan fand sich in dieser Lösung kein andrer Körper, der zur Mischung des Wöh-

lerits gehört haben könnte; namentlich keine Thonerde und keine Beryllerde.

Die mit Kalihydrat geschmolzene und ungelöst gebliebene Zirkonerde wurde mit saurem schwefelsauren Kali zum klaren Fluss gebracht, das Salz in Wasser gelöst und die klare Lösung durch Ammoniak gefällt. Das Hydrat wurde noch nass in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Citronensäure versetzt. Dabei bildete sich ein dicker Niederschlag von citronensaurer Zirkonerde, der die Eigenthümlichkeit besass, dass er nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak eine ganz klare Lösung gab. Man versetzte diese Lösung mit hydrothionsaurem Ammoniak und liess die dadurch ganz schwarz gewordene Lösung in einer verschlossenen Flasche abklären, worauf das ausgeschiedene Gemenge von manganhaltigem Schwefeleisen abfiltrirt wurde. Die klare Lösung wurde abgedampft und der Rückstand geglüht. Dabei blieb ganz reine Zirkonerde. Sie enthielt weder Basen der Cer-Gruppe, noch Titansäure, Thorerde oder Yttererde. Der Beweis wurde wie folgt geführt. —

Man verwandelte die Zirkonerde wieder in Hydrat, löste das noch nasse Hydrat in Salzsäure und kochte diese Lösung mit überschüssigen Krystallen von schwefelsaurem Kali. Dabei entstand ein Niederschlag kalihaltiger, basisch schwefelsaurer Zirkonerde. In der abfiltrirten Flüssigkeit brachte jetzt kleesaures Ammoniak keine Spur eines Niederschlags hervor, was die Abwesenheit von Yttererde beweist.

Der durch das schwefelsaure Kali bewirkte Niederschlag wurde mit warmem Wasser behandelt. Dabei blieb er vollständig ungelöst. In der filtrirten Flüssigkeit brachte Ammoniak keine Spur eines Niederschlags hervor. Diess beweist die vollständige Abwesenheit von Basen der Cer-Gruppe und von Thorerde.

Man schmolz endlich den durch schwefelsaures Kali bewirkten Niederschlag wieder mit saurem schwefelsauren Kali, löste das Salz in Wasser und schlug die Zirkonerde *durch* Ammoniak nieder. Diesen Niederschlag löste man

noch nass in Salzsäure und verdunstete diese Lösung bis zur Consistenz eines Syrups.

Beim Abkühlen krystallisirte dieser Syrup bis zum letzten Tropfen in den für das 9fach gewässerte Zirkonoxychlorid ($ZiZr\text{Cl} + 9\dot{H}$) charakteristischen büschelförmig gruppirten zarten Prismen.

Eine Lösung dieses Salzes gab mit Gallusgerbsäure einen lehmfarbenen und mit Kaliumeisencyanür einen weissen Niederschlag. Hierdurch ist die Abwesenheit der Titansäure erwiesen, die mit diesen Reagentien ziegelrothe und braune, sehr stark färbende Niederschläge erzeugt.

Bei dieser Gelegenheit muss ich auf einige Widersprüche aufmerksam machen, die sich in den Angaben der Chemiker in Betreff der Reactionen der Zirkonerde finden.

So wird nach Berzelius eine Lösung der Zirkonerde durch Kaliumeisencyanür nicht gefällt, während Pfaff angiebt, dass dabei ein gelber Niederschlag entstehe. Ich habe gefunden, dass eine Lösung von einfach schwefelsaurer Zirkonerde, wie sie entsteht, wenn man Zirkonerde in überschüssiger Schwefelsäure verdampfen lässt, ohne dabei das Salz bis zum Glühen zu erhitzen, von Kaliumeisencyanür gar nicht gefällt wird.

Dagegen giebt eine Lösung der krystallisirten salzsauren Zirkonerde ($ZiZr\text{Cl} + 9\dot{H}$) mit Kaliumeisencyanür einen weissen durchscheinenden Niederschlag. In Betreff der Farbe dieses Niederschlags kann man sich leicht täuschen; denn hat man einen Ueberschuss von Blutlaugensalz angewandt, so erscheint der durchscheinende, weisse Niederschlag, wegen der gelben Farbe der Flüssigkeit, gelb gefärbt.

Was die kleesaure Zirkonerde anbelangt, so fand Pfaff, dass schwefelsaure Zirkonerde durch kleesaures Ammoniak nicht gefällt werde, während diess mit salzsaurer Zirkonerde der Fall sei. Hier war wahrscheinlich ein Ueberschuss von Schwefelsäure vorhanden. Ich habe gefunden, dass Lösungen von einfach-schwefelsaurer Zirkonerde sowohl, wie von krystallisirter salzsaurer Zirkonerde, durch kleesaures Ammoniak gefällt werden.

2) Ueber die Zusammensetzung des Aeschynits.

Der Aeschynit wurde bekanntlich zuerst von Hartwall untersucht, wonach er bestehen sollte aus:

Zinnsäure	0,5
Titansäure	56,0
Zirkonerde	20,0
Ceroxyd	15,0
Eisenoxyd	2,6
Kalk	3,8
	97,9

Ich habe den Aeschynit bereits 3 Mal untersucht und erhielt dabei folgende Resultate:

	a.	b.	c.
Tantalähnliche Säuren	33,39	35,05	33,20
Titansäure	11,94	10,56	25,90 (?)
Zirkonerde (?)	17,52	17,58	—
Oxyde der Cergruppe	17,65	26,72	33,54
Eisenoxydul	7,24	4,32	5,45
Yttererde	9,35	4,62	1,28
Kalk	2,40	—	—
Glühverlust	1,56	1,66	1,20
	101,05	100,51	100,57

Vorstehende Analysen geben noch kein klares Bild von der Zusammensetzung des Aeschynits. Es ist diess nicht zu verwundern, da dieses Mineral Stoffe enthält, deren Scheidung die grössten Schwierigkeiten darbietet und zum Theil bisher gar nicht bewirkt werden konnte. Doch hielt ich es für Pflicht, diese Analysen so oft zu wiederholen bis auch in dieser Hinsicht Klarheit erlangt sein würde. Ich habe daher den Aeschynit zum 4. Mal untersucht und fand dabei einen bedeutenden Gehalt von Thorerde in diesem Minerale.

Als Resultat dieser letzten Analyse wurde erhalten:

Ilmensäure	29,00
Niobige Säure	3,30
Titansäure (?)	24,53
Thorerde	13,43
($\dot{C}e$, $\dot{L}n$, $\dot{D}i$)	15,96
Yttererde	5,30
Eisenoxydul	6,00
Kalk	1,50
Glühverlust	1,70
	100,72

Der Gang der Analysen war bei allen 4 Untersuchungen des Aeschynits folgender:

Eine besondere Probe des Minerals wurde geglüht und dabei der Gewichtsverlust bestimmt.

Eine andere ungeglühte Probe wurde mit ihrem 8fachen Gewichte saurem schwefelsauren Kali zum klaren Fluss gebracht und das Salz mit warmem Wasser gut ausgewaschen. Die dabei ungelösten tantalähnlichen Säuren wurden nochmals mit saurem schwefelsauren Kali umgeschmolzen, hierauf in Kalihydrat gelöst, in B-Sulfate umgewandelt und diese durch Salzsäure, von 1,09 spec. Gew., in Ilmensäure und niobige Säure geschieden.

Die Lösungen der schwefelsauren Salze wurden vereinigt und mit Ammoniak gefällt. In der von diesem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit war nur noch eine sehr geringe Menge von Kalk enthalten der durch kleesaures Ammoniak gefällt wurde.

Der Ammoniak-Niederschlag wurde noch nass vom Filter genommen, in möglichst wenig Salzsäure gelöst, und die verdünnte Lösung mit überschüssigen Krystallen von schwefelsaurem Kali zum Kochen gebracht. Dabei bildete sich ein sehr bedeutender weisser Niederschlag, der mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kali ausgewaschen wurde.

Aus der filtrirten Flüssigkeit wurde die Yttererde durch kleesaures Ammoniak und das Eisenoxyd durch überschüssiges Ammoniak gefällt.

Der durch das schwefelsaure Kali bewirkte Niederschlag wurde mit vielem Wasser vermischt, zum Kochen gebracht und das Ungelöste so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, als sich noch Etwas löste.

Die von dem Ungelösten abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch überschüssiges Ammoniak gefällt, der Niederschlag in Sulfat verwandelt, und dieses durch unterschwefligsaures Natron in Thorerde und Cerbasen zerlegt, nach der Methode, die ich bereits bei meiner Analyse des Monazits ausführlich beschrieben habe.

Man erhielt dabei 13,43 p.C. Thorerde und 15,96 p.C. Oxyde der Cer-Gruppe.

Einer besonderen Untersuchung wurden die Substanzen unterworfen, die in den Analysen a und b als Titansäure

und Zirkonerde(?) und in den Analysen c und d als Titansäure(?) bezeichnet wurden.

Diese Substanzen betrugen in obigen Analysen

a) 29,46 p.C.
b) 28,14 p.C.
c) 25,90 p.C.
d) 24,53 p.C.

Bei den Analysen a und b wurden diese Substanzen in Hydrat verwandelt, in Salzsäure gelöst und die Titansäure durch Kochen gefällt. Dieselbe betrug:

a) 11,94 p.C.
b) 10,56 p.C.

In der Flüssigkeit blieb nach dem Kochen eine Substanz, die nach dem Verdunsten des Wassers einen gelben Syrup hinterliess, der an der Luft zu einem gelben Firniss eintrocknete, der nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Mit Gallusgerbsäure gab die Lösung einen ziegelrothen Niederschlag, wodurch ein noch beträchtlicher Gehalt von Titansäure angezeigt wurde. Ich bezeichnete die Substanz vorläufig als Zirkonerde(?), wiewohl ich schon damals bemerkt habe, dass sie sich wesentlich von Zirkonerde unterschied.

Bei der Analyse c wurde diese Substanz für Titansäure genommen, weil es nicht gelang einen Gehalt von Zirkonerde in ihr nachzuweisen.

Bei der Analyse d habe ich diese Substanz weiter untersucht und zuvor einige Versuche über das Verhalten der titansauren Zirkonerde angestellt.

Es wurde zu diesen Versuchen ein Gemenge von 23 Theilen Zirkonerde und 15 Theilen Titansäure verwendet.

1) Man löste dieses Gemenge in Schwefelsäure und reducirte diese Lösung durch Zink. Dabei erhielt man eine blaue Flüssigkeit. Man versuchte den Gehalt derselben an Titanoxyd durch Titriren mit übermangansaurem Kali zu bestimmen, erhielt dabei aber keine sicheren Resultate.

2) Man verwandelte die titansaure Zirkonerde in Hydrat, löste dieses in möglichst wenig Salzsäure und versetze die Lösung mit kleesaurem Ammoniak. Dabei bildete sich

aber keine kleesaure Zirkonerde. Die Flüssigkeit blieb ganz klar.

3) Man löste das Hydrat der titansauren Zirkonerde in Salzsäure und brachte die Lösung zum Kochen. Dabei schied sich aber keine Spur von Titansäure aus der sauren Flüssigkeit. Man verdunstete daher diese Lösung im Wasserbade bis zur Consistenz eines Syrups, löste diesen wieder in Wasser und brachte nun die möglichst neutrale Flüssigkeit zum Kochen. Dabei bildete sich eine milchige Trübung. Nach Zusatz von Salmiak schied sich beim Kochen die titansaure Zirkonerde vollständig in durchscheinenden Klumpen ab.

Es gelang mir daher auf keine Weise titansaure Zirkonerde quantitativ zu trennen. Eine qualitative Scheidung wird am besten durch Darstellung von Chloriden und Verjagung des viel flüchtigeren Titanchlorids bewirkt.

Die in den Analysen c und d als Titansäure (?) bezeichnete Substanz verhielt sich ganz anders wie reine Titansäure oder wie titansaure Zirkonerde.

Als man diese Substanz in Schwefelsäure löste und die Lösung durch Zink reducirte, erhielt man zwar eine blaue Flüssigkeit; die Färbung derselben war aber viel weniger intensiv, als sie reine Titansäure bei einem Gegenversuche gab. Hierdurch war erwiesen, dass diese Substanz nicht aus reiner Titansäure bestehen konnte.

Man verwandelte die bei der Analyse d erhaltenen 24,53 p.C. Titansäure (?) in Hydrat, löste dieses in möglichst wenig Salzsäure und versetzte die mit Wasser verdünnte Lösung mit kleesaurem Ammoniak. Dabei entstand ein reichlicher weisser Niederschlag, der nach dem Glühen 9,48 p.C. einer weissen Erde hinterliess, die sich wie reine Thorerde verhielt. Obige 24,53 p.C. Titansäure (?) des Aeschynits, bestanden mithin aus:

Titansäure	15,05
Thorerde	9,48
	24,53

Es folgt also aus diesen Versuchen, dass, wenn man eine salzsaure Lösung von Titansäure, Thorerde, Yttererde und den Oxyden der Cer-Gruppe mit überschüssigen Kry-

stallen von schwefelsaurem Kali kocht, die Titansäure sich in Verbindung mit Thorerde, als 3fach titansaure Thorerde, abscheidet, während ein andrer Theil der Thorerde und der Oxyde der Cer-Gruppe mit dem schwefelsauren Kali Doppelsalze bildet. Bei der Behandlung mit kochendem Wasser lösen sich die Doppelsalze, während die dreifach titansaure Thorerde ungelöst bleibt.

Als Resultat der Analyse d wurde also erhalten:

		Sauerstoff.		Angenommen.
Ilmensäure	29,00	5,40	6,01	6
Niobige Säure	3,30	0,61		
Titansäure	15,05		5,97	6
Thorerde a) 9,48, do. b) 13,43	22,91	2,77	7,89	8
(Ce. La. Di.)	15,96	2,32		
Yttererde	5,30	1,05		
Eisenoxydul	6,00	1,33		
Kalk	1,50	0,42		
Glühverlust	1,70			
	100,72			

Die Formel des Aeschynits ist daher $3\dot{R}_2\ddot{Ti} + 2\dot{R}\ddot{H}$.

Ueber die Zusammensetzung des Euxenits.

Der Euxenit findet sich an verschiedenen Orten in Norwegen; namentlich zu Jölster, Twedestrand, Tromöe und Alve. Derselbe wurde von Scheerer, Strecker, Forbes und Dahl untersucht.

Nach Strecker und Forbes besteht das Mineral aus:

	Strecker.	Sauerst.		Forbes.	Sauerst.	
Tantalähnlichen Säuren	37,16	6,92		38,58	7,19	
Titansäure	16,26	6,45		14,36	5,70	
Uranoxydul	8,45	0,99	8,41	5,22	0,61	7,83
Eisenoxydul	3,03	0,67		1,98	0,44	
Yttererde	26,46	5,26		29,35	5,84	
(Ce. La. Di.)	—			3,31	0,48	
Kalk	5,25	1,49		1,38	0,39	
Magnesia	—			0,19	0,07	
Thonerde	—			3,12		
Wasser	2.68			2,88		
	100,39			100,37		

Zu diesen Analysen ist noch zu bemerken, dass die tantalähnliche Säure des Euxenits vorzugsweise aus Ilmensäure besteht. Denn A. v. Nordenskjöld fand ihr spec. Gewicht zu 4,18—4,33, während das spec. Gew. der niobigen Säure bekanntlich 5,00 beträgt.

Die Sauerstoff-Proportionen von $\dot{R} : \ddot{Ti} : \bar{\dddot{Il}}$ betragen nach obigen Analysen:

	$\dot{R}$	$\ddot{Ti}$	$\bar{\dddot{Il}}$
Strecker	8,41	6,45	6.92
Forbes	7,83	5,70	7,19
Mittel	8,12	6,07	7,05

Die gefundenen Proportionen des Sauerstoffs der Basen und Säuren im Euxenit sind daher offenbar dieselben, wie die im Aeschynite. Dieselben betragen nämlich

	$\dot{R}$	$\ddot{Ti}$	$\bar{\dddot{Il}}$
Aeschynit	7,89	5,97	6,01
Euxenit	8,12	6,07	7,05

Diese Proportionen sind offenbar = 8 : 6 : 6. Wenn im Euxenit diese Proportionen = 8 : 6 : 7 gefunden wurden, so kommt dieses wahrscheinlich daher, dass die Ilmensäure noch etwas Titansäure und titansaure Basen zurückhielt, von denen sie sich nicht vollständig durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali trennen lässt. Man muss die Ilmensäure mit Kalihydrat schmelzen und in Wasser lösen, wobei die Verunreinigungen ungelöst bleiben.

Der Euxenit wäre daher nach derselben Formel zusammengesetzt, wie der Aeschynit und würde ebenfalls aus $3\dot{R}_2\ddot{Ti} + 2\dot{R}\bar{\dddot{Il}}$ bestehen. Beide Mineralien unterscheiden sich nur dadurch, dass $\dot{R}$ im Euxenit vorzugsweise aus Yttererde und Uranoxydul besteht, während $\dot{R}$ im Aeschynite vorzugsweise aus den Oxyden der Cer-Gruppe und aus Thorerde gebildet wird.

Da Wöhlerit, Aeschynit und Euxenit gleiche Form haben, so folgt, dass Verbindungen, die nach der Formel $3\dot{R}_2\ddot{Ti} + 2\dot{R}\bar{\dddot{Il}}$ und $10\dot{R}\ddot{Ti} + \dot{R}\bar{\dddot{Nb}}$ zusammengesetzt sind, homöomorph sein können.

So zusammengesetzte Verbindungen haben ausserdem in stöchiometrischer Hinsicht grosse Aehnlichkeit mit manchen Gliedern der Chrysolith-Gruppe. Die Mischung von Wöhlerit, Aeschynit, Euxenit, Humit, Chondrodit und Villarsit, kann nämlich durch die allgemeine Formel $\dot{R}_2\ddot{R} + nX$ ausgedrückt werden. In der That lässt sich auch die

Form der Mineralien der Aeschynit-Gruppe auf die des Chrysoliths zurückführen; nur muss die Länge der Axe b der Glieder der Aeschynit-Gruppe verdoppelt werden. Wir erhalten dann folgende Verhältnisse:

Euxenit	=	0,5095 : 1 : 0,5241
Wöhlerit	=	0,4975 : 1 : 0,5299
Aeschynit	=	0,4949 : 1 : 0,5001
Chrysolith	=	0,4659 : 1 : 0,5886
Humit	=	0,4628 : 1 : 0,5822

Ich bin daher der Ansicht, dass alle diese Mineralien homöomorph sind, und dass die grosse Aehnlichkeit ihrer Form durch die Gleichheit der stöchiometrischen Constitution ihres Grundmoleküls $\dot{R}_2\ddot{R}$ bedingt wird. Hiezu treten dann noch accessorische Moleküle X und von sehr verschiedener Zusammensetzung. Diese accessorischen Moleküle haben aber keinen Einfluss auf die Form, da sie nach der allgemeinen Regel für accessorische Moleküle, in den Zwischenräumen der Grundmoleküle abgelagert sind. Die Zusammensetzung dieser accessorischen Moleküle ist folgende:

Euxenit, Aeschynit	$\dot{R}\dddot{T}l$
Wöhlerit	$\dot{R}\dddot{N}b$
Chondrodit	$\dot{Mg}Mg\overline{Fl}$
Humit	$\dot{Mg}_3Mg\overline{Fl}$
Villarsit	$\dot{\overline{H}}$

XI.
Ueber das Vorkommen von Kerolith am Ural.

Von

R. Hermann.

Kürzlich schickte mir Herr Obristlieutenant von Romanowsky, Aufseher der Mineral-Gruben von Miask, ein Mineral zur Bestimmung, das in der Nähe des Sees Itkul aufgefunden wurde.

Dieses Mineral bildete amorphe Stücke von grüner *Farbe*. Dasselbe war stark zerklüftet und auf den Kluft-

flächen mit einer Rinde einer anderen weissen, erdartigen Substanz überzogen.

Das grüne Mineral, der eigentliche Kerolith, hatte einen muschligen Bruch. Die Bruchflächen waren theils matt, theils wenig glänzend, von Fettglanz. An den Kanten durchscheinend. Das Mineral fühlte sich fettig an und klebte nicht an der Zunge. Die Farbe der frischen Stücke war schön und rein apfelgrün wie Chrysopras. Der Luft ausgesetzte Stellen waren ausgeblichen und hatten eine wachsgelbe Farbe angenommen. Die Härte und das spec. Gewicht betrugen nach v. Romanowsky: H 2,5; spec. Gew. 2,27.

Im Kolben erhitzt, zersprang das Mineral in kleine Stücke und gab viel Wasser. Dabei wurde es weiss und undurchsichtig. Die entwässerten Stücke waren unschmelzbar.

Phosphorsalz löste das Mineral unter Hinterlassung eines Kieselskelets.

Borax gab eine klare Perle, die in der äusseren Flamme geschmolzen, eine röthlich-gelbe Farbe hatte. In der inneren Flamme wurde die Perle undurchsichtig und grau von ausgeschiedenem metallischen Nickel.

Mit Kobaltsolution gebrannt, nahm das Mineral eine fleischrothe Farbe an.

Mit Kalihydrat geschmolzen, gab mein Exemplar keine Manganreaction; doch sollen nach v. Romanowsky andere Proben beim Schmelzen mit Soda einen geringen Mangan-Gehalt zeigen.

Beim Glühen verlor das Mineral 18,33 p.C. Wasser.

Eine andere ungeglühte Probe wurde mit Schwefelsäure eingedampft. Dabei wurde das Mineral vollständig zersetzt. Es blieb nach dem Verdampfen der überschüssigen Schwefelsäure eine weisse Salzmasse, die nach dem Lösen in Wasser 47,06 p.C. Kieselerde hinterliess.

In der filtrirten Flüssigkeit brachte Ammoniak keine Spur eines Niederschlags hervor. Das Mineral enthielt daher weder Eisenoxyd noch Thonerde.

Schwefel-Ammonium dagegen fällte braune Flocken von

Schwefelnickel. Dasselbe hinterliess nach dem Glühen 2,80 p.C. Nickeloxyd.

Kleesaures Ammoniak gab keine Spur eines Niederschlags. Phosphorsaures Ammoniak dagegen gab einen starken Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia. Dieselbe enthielt 31,81 p.C. Magnesia.

Als Resultat dieser Analyse wurde also aus dem Kerolith vom See Itkul erhalten:

		Sauerstoff.				Proportion.
Kieselsäure	47,06	24,45		1,87		1,317
Nickeloxyd	2,80	0,95	13,09	1		
Magnesia	31,81	12,50				
Wasser	18,33	16,28		$\left(\frac{1,28}{3}\right)$	1,42	1
	100,00					

Diese Zusammensetzung stimmt also, unter der Voraussetzung, dass in diesen Mineralien 1 Atom Magnesia durch 3 Atome Wasser vertreten wird, mit der Zusammendes Keroliths von Frankenstein in Schlesien vollkommen überein; nur wird in dem uralschen Kerolithe eine geringe Menge von Magnesia durch Nickeloxyd vertreten. Der schlesische Kerolith besteht nämlich nach Kühn aus:

		Sauerstoff.			Proportion.
Kieselsäure	46,96	24,40	1,98		1,311
Magnesia	31,26	12,28	1		
Wasser	21,22	18,86	$\left(\frac{1,53}{3}\right)$	1,51	1
	99,44				

Beide Mineralien entsprechen mithin der Formel.

$$(\dot{R}(\dot{H}))_4\ddot{Si}_2$$

XII.

Untersuchungen über die Zusammensetzung der Alkali-Molybdate.

Von

Marc. Delafontaine.

(Bibliothèque universelle. t. 23. 1865.)

In seiner grossen Arbeit über die Fluorwasserstoffsäure und ihre hauptsächlichsten Verbindungen vom Jahre 1825,

hat Berzelius Verbindungen bekannt gemacht, die den Fluowolframiaten ähnlich waren, und von ihm als Verbindungen eines Molybdats mit dem entsprechenden Fluomolybdat betrachtet wurden. Jedoch scheint sich seine Untersuchung nur auf sehr wenig Salze erstreckt zu haben, wenigstens bespricht er blos das Kalisalz eingehender.

Mit besonderer Rücksichtnahme auf das Verhalten der Fluoxymolybdate im Vergleich zu den Isomorphie-Verhältnissen der Fluoxywolframiate, Fluoxyniobate und Fluoti tanate nahm ich diesen Gegenstand wieder auf.

Gelegentlich des Studiums der weiteren darüber veröffentlichten Arbeiten fiel mir aber die Unsicherheit auf, welche über die Zusammensetzung mehrerer Salze bei den verschiedenen Autoren herrscht. So existiren z. B. für das Ammoniaksalz folgende Formeln:

$$AmO,HO,2MoO_3$$
$$2AmO,3HO,5MoO_3$$
$$AmO,3HO,4MoO_3$$

Demnach schien eine völlige neue Bearbeitung der Alkali-Molybdate gerechtfertigt, wobei jedoch blos solche beachtet werden konnten, welche in gut bestimmbaren Krystallen auftreten. Die Resultate dieser Untersuchung folgen hier.

Lange Zeit galt die Annahme, dass die Molybdänsäure mit Basen nur neutrale Salze und solche mit 2 Aequivalenten Säure bilde.

Svanberg und Struve (dies. Journ. Bd. **44**, pag. 257), sowie Zenker (ibid. **58**, 486) erwiesen aber die Existenz viel complicirterer Verhältnisse, wie 2 : 3, 4 : 9, 1 : 3 u. s. w., wogegen bekanntlich in den Wolframiaten gewöhnlich die Verhältnisse 3 : 7 und 5 : 12 stattfinden. Durch Benutzung jener Analysen sowie aus meinen eigenen Arbeiten bin ich jedoch zu dem Schluss gekommen, dass die Zusammensetzung der Molybdate, für welche bisher die Formeln $2RO,5MoO_3$ und $4RO,9MoO_3$ galten, am besten durch die allgemeine Formel $3RO,7MoO_3$ ausgedrückt wird.

Das Atomgewicht des Molybdäns wurde von Svanberg und Struve aus mehren Untersuchungen zu 576 gefunden, Dumas fand es neuerdings, durch Reduction der

Molydänsäure mit Wasserstoff zu 600, ohne aber dadurch die einschlägigen Untersuchungen als abgeschlossen zu betrachten. Meine, nach verschiedenen Methoden angestellten Untersuchungen zeigen viel zu wenig Uebereinstimmung in den Zahlen, als dass sie hier weitläufiger aufgeführt zu werden verdienten, nur will ich bemerken, dass ich zu dem Schlusse gekommen bin, die von Svanberg und Struve aufgestellte Zahl als die richtigere anzusehen und die Molybdänsäure, $MoO_3 = 875$ zu setzen.

Neutrales Kalimolybdat, $KO,MoO_3 + 5\,aq$. Das von Svanberg und Struve angeführte Salz mit einem halben Aequivalent Krystallwasser gelang mir nicht darzustellen, dafür aber ein viel wasserreicheres. Dieses bildete sich, wenn man gleiche Aequivalente Molybdänsäure und kohlensaures Kali mit einander schmolz, die Schmelze mit Wasser behandelte und die concentrirte Lösung freiwillig und in der Kälte eindunsten liess. Es bildet reguläre, hexagonale, farblose Prismen, welche grösser oder kleiner sind, je nach der Zeit, die man ihnen zur Bildung gelassen hat, und bis zur Grösse von drei Centimetern in der Länge und einem Centimeter in der Breite wachsen können.

Das Salz ist in kaltem Wasser sehr löslich, noch löslicher in heissem, es verwittert nicht, verliert bei 100° sein Wasser, schmilzt noch unter der Rothglühhitze und giebt dann beim Erkalten ein weisses strahliges Glas.

Die Analyse ergab im Durchschnitt 27,22 p.C. Wasser, die Formel verlangt 27,74 p.C.

$\frac{3}{7}$-saures molybdänsaures Kali, $3KO,7MoO_3 + 4\,aq$. ist von Svanberg und Struve bereits als ein Doppelsalz von zwei- und dreifach molybdänsaurem Kali beschrieben worden. Sicher erhielt ich es durch Behandeln von Molybdänsäure mit (selbst überschüssigem) kohlensaurem Kali, wenn die Lösung fast zur Trockne eingedampft und der mehlige Rückstand in möglichst wenig heissem Wasser gelöst wurde. Beim Erkalten oder auch erst nach einigen Tagen schieden sich theils isolirte, theils strahlig gruppirte Prismen ab, die aus reinem Wasser nicht umkrystallisirt werden konnten,

indem sie sich dabei zersetzen, und sehr voluminöses Trimolybdat neben neutralen Salz lieferten:

$$3KO,7MoO_3 = 2(KO,3MoO_3) + (KO,MoO_3).$$

Wegen ihrer Kleinheit können sie aber durch Pressen zwischen Fliesspapier genügend gereinigt werden.

Das Salz ist mit dem gewöhnlichen Ammoniakmolybdat ($2AmO,5MoO_3,3HO$ nach Svanberg und Struve) isomorph. Die Grundform ist das schräge rhombische Prisma, die Krystalle sind sehr gestreift, so dass die Messungen nur annähernd sein könnten. Die Analysen ergaben im Mittel für das Verhältniss zwischen Base und Säure die Zahlen 1 : 2,32 oder 3 : 7. Das Wasser enthält ungefähr $1\frac{1}{3}$ mal so viel Sauerstoff wie die Base, die Formel ist daher

$$3KO,7MoO_3 + 4\ aq.$$

	Berechnet.		Gefund. i. Mittel.	Svanberg.
$7MoO_3$	6125	73,40	73,03	72,96
3KO	1770	21,21	21,23	21,19
4 aq.	450	5,39	5,62	5,85
	8345	100,00		

Svanberg und Struve haben das Verhältniss 4 : 9 oder 1 : 2,29 angenommen.

Die Formel $4KO,9MoO_3 + 3\ aq.$ verlangt aber

Kali	21,585
Säure	72,230
Wasser	6,185
	100,00

was mit den Versuchen weniger gut stimmt.

Genauer würde es sein, statt 4 aq. $4\frac{1}{4}$ aq. zu setzen, indem die gefundene Wassermenge um ungefähr $\frac{1}{2}$ p.C. mehr beträgt, obgleich aber schon viele Salze mit Bruchtheilen von Wasseraequivalenten bekannt sind, habe ich doch aus Gründen, die bei Besprechung des betreffenden Ammoniaksalzes erläutert werden sollen, mich gegen die Annahme von $4\frac{1}{4}$ p.C. entschieden.

Dreifach molybdänsaures Kali $KO,3MoO_3 + 3\ aq.$ Durch Wasser wird das vorhergehende Salz unter Abscheidung eines voluminösen weissen käsigen Niederschlags zersetzt. Dieser löst sich etwas in heissem Wasser, und scheidet sich daraus in biegsamen seidenglänzenden, filzartig verwirrten Krystallen wieder ab. Schon von Svanberg und Struve

wurde die Zusammensetzung zu $KO,3MoO_3 + 3HO$ angeben, was durch meine Versuche bestätigt wird.

Kalimolybdate von noch grösserem Säuregehalt sollen sich durch Behandeln obiger Salze mit Salpetersäure erhalten lassen. Von diesen glaubte ich aber absehen zu können, da sie unlöslich sind und nicht krystallisirt erhalten werden können. Zwei andere Verbindungen stiessen mir im Verlauf meiner Arbeit noch auf, die eine in matten, undeutlichen Prismen konnte wegen der vielen Beimengungen nicht untersucht werden, die andere stellte tafelförmige, durchsichtige, glänzende Krystalle dar, die sich aber durch Auflösen in Wasser und Wiedereindampfen in unregelmässige Krusten verwandelten.

Neutrales molybdänsaures Natron, $NaO,MO_3 + 2aq$.

Nach der Angabe von Svanberg und Struve sollte das Salz in spitzen Rhomböedern krystallisiren, mir ist es aber ebensowenig wie Zenker gelungen, es in dieser Gestalt zu erhalten, vielmehr bildete es stets ausserordentlich kleine perlmutterglänzende Schüppchen. Nur zweimal stellten die Krystalle grössere mit blossem Auge erkennbare rechtwinklige oder rhombische Tafeln dar, was mit ihrem Perlmutterglanz die Wahrscheinlichkeit der Existenz eines Rhomböeders ausschliesst. Man muss also eine Täuschung Seitens jener Chemiker oder aber einen Fall von Dimorphismus hierbei annehmen.

Das neutrale Salz wird sehr leicht bereitet, indem man entweder gleiche Aequivalente Molybdänsäure und kohlensaures Natron zusammenschmilzt, oder beide Körper in wässriger Lösung mit einander neutralisirt. Aus der sich selbst überlassenen Lösung scheiden sich nach und nach am Rande des Gefässes Krusten und Blättchen ab, und nur zufällig und durch sehr langes Stehen der Lösung erhielt ich jene deutlicheren Krystalle. Der Wassergehalt des Salzes betrug 15,24 p.C., während Svanberg und Struve 15,00 p.C. Wasser, 25,79 p.C. Natron und 59,21 p.C. Säure fanden und Zenker für das wasserfreie Salz 30,70 p.C. Natron, gegen 30,83 p.C. der Formel, angiebt.

	Berechnet.		Gefunden.	Svanberg.
NaO	390	26,18		25,79
MoO_3	875	58,72		59,21
2 aq.	225	15,10	15,24	15,00.

Gentele (dieses Jour. **81**, p. 441) hat ein Hydrat mit 10 Aequivalenten Wasser beschrieben, welches mit dem schwefelsauren Natron isomorph ist. Trotz vieler darauf zielender Versuche wollte mir die Darstellung dieses Salzes nicht gelingen.

$\frac{7}{3}$-*molybdänsaures Natron*, $3NaO,7MoO_3 + 22$ aq. Dieses Salz ist von Zenker zuerst dargestellt worden, der ihm die Formel $4NaO,9MoO_3 + 28$ aq. gab. Diess ist aber, wie sogleich bewiesen werden soll, nicht der genaueste Ausdruck für seine Analysen, besser ist die oben angegebene Formel. Eine Auflösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Natron scheidet das Salz bei vorsichtiger Behandlung mit Salpetersäure in schönen glänzenden Krystallen ab, die freiwillige Verdunstung liefert dicke Tafeln, die zwar viel grösser sind, dafür aber auch kaum durchscheinend. Die Grundform ist ein schiefes rectanguläres Prisma.

In trockner Luft verwittern die Krystalle leicht, aber nicht immer so rasch, wie Zenker angiebt. In heissem und kaltem Wasser sind sie ohne Zersetzung löslich und können deshalb durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Im Wasserbade erhitzt verlieren sie fast alles Wasser, 21 Aequivalente, das übrige geht erst bei 200° fort. Bei noch höherer Temperatur schmilzt das Salz zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt und unverändert wieder vom Wasser aufgenommen wird, wenn die Hitze nicht zu stark und zu lange wirkte.

Zenker erhielt im Mittel aus vier Analysen für das Verhältniss zwischen Base und Säure die Zahlen 1 : 2,335 oder 3 : 7.

Die durch das Schmelzen mit kohlensaurem Natron ausgetriebene Kohlensäure bestätigt dieses Resultat. Er scheint für seine Formel zwischen den Verhältnissen 1 : 2,25 und 1 : 2,50 geschwankt zu haben, und hat schliesslich das erstere genommen, weil es besser als das andere mit den Versuchen

stimmt, das von mir vorgeschlagene verdient wegen noch grösserer Genauigkeit den Vorzug.

			Berechnet.	Gefunden.		Zenker.			
$3NaO$	=	1170	11,97			11,88	$4NaO$	=	12,39
$7MoO_3$	=	6125	62,70			63,16	$9MoO_3$	=	62,58
22aq.	=	2475	25,33	25,14	25,07	24,97	28HO	=	25
			100,00						

Das wasserfreie Salz ist zusammengesetzt aus

$$3NaO = 16{,}04$$
$$7MoO_3 = 83{,}96$$

Die Formel $4NaO,9MoO_3$ verlangt

		Von Zenker gefunden.
Base	16,53	15,83
Säure	83,47	84,17.

Neutrales molybdänsaures Ammoniak. Etwas Neues kann ich zu den über diess wenig beständige Salz bekannten Thatsachen nicht hinzufügen.

Es ist wasserfrei und krystallisirt in schrägen rhombischen Prismen.

$\frac{3}{7}$-molybdänsaures Ammoniak, $3AmO,7MoO_3 + 4aq$. Diess Salz ist bereits lange bekannt, und es bildet sich gewöhnlich beim Zusammenbringen von Molybdänsäure mit überschüssigem Ammoniak. Manchmal erhält man es in grossen gestreiften Prismen von bläulicher Farbe, manchmal auch in kleinen, deutlichen, farblosen Krystallen mit ziemlichem Glanze. Durch längeres Kochen der wässrigen Lösung zersetzt es sich endlich in Ammoniak und ein säurereicheres unlösliches Salz.

Ueber die Zusammensetzung sind die Ansichten sehr verschieden.

Marignac (Mem. d. l. soc. de physique de Genéve 14, 1. p. 271) und Delffs geben dafür die Formel AmO, HO,MoO_3, Maly (dieses Journ. 78, p. 326) $AmO,3HO,4MoO_3$ und Svanberg und Struve $2AmO,5MoO_3 + 3HO$. Wie schon oben erwähnt wurde, hat das Salz dieselbe Krystallform, wie das $\frac{3}{7}$-molybdänsaure Kali, muss also auch entsprechende Zusammensetzung haben.

Ich habe nur die Säure und das Wasser bestimmt.

	Berechnet.		Gefunden im Mittel.
3AmO	975	12,92	
$7MoO_3$	6125	81,13	81,35
4 aq	450	5,95	5,94.
	100,00		

Marignac fand

Molybdänsäure	81,315
Wasserstoff	2,62
Stickstoff	7,36.

Selbst wenn man die Zahl 600 für das Atomgewicht des Molybdäns annimmt, ist doch die gefundene Säuremenge für die Formel $AmO,HO,2MoO_3$, welche 80,45 p.C. ver langt, noch viel zu gross.

Meine Formel verlangt 2,65 Wasserstoff und 6,95 Stickstoff; das erstere stimmt mit der Angabe von Marignac ganz gut, und da er den Stickstoff volumetrisch und nur einmal bestimmt hat, wodurch leicht Fehlerquellen entstehen können, so ist die hierin stattfindende Differenz vielleicht nur zufällig.

Nach Maly wäre das molybdänsaure Ammoniak zusammengesetzt aus

Säure	86,77
Ammoniumoxyd	8,10
Wasser	5,11

was aber so stark von den Angaben anderer Chemiker abweicht, dass man entweder grosse Fehler in der Analyse oder ein eigenes Salz dafür annehmen muss.

Svanberg und Struve fanden im Mittel 82,548 p.C. Säure und 6,534 p.C. Wasser (mit etwas Ammoniak) und Berlin endlich (dieses Journ. 49, p. 444), welcher mit grösseren Quantitäten, 4—11 Grammen, arbeitete, im Mittel 81,58 p.C. Säure, also ebenfalls etwas mehr. Es hat diess wahrscheinlich darin seinen Grund, dass das Salz schwierig von den letzten Spuren fixem Alkali zu befreien ist, und eben wegen dieses Ueberschusses an Säure habe ich nicht $4\frac{1}{2}$ Wasseräquivalent angenommen, wie es vielleicht nach den Analysen des Kalisalzes gerechtfertigt gewesen wäre, weil dann die Differenz mit der Rechnung über die gewöhnlichen Fehlergrenzen hinausgegangen sein würde.

Ammoniak-Natronmolybdate. Durch Zufall erhielt ich zwei

schlecht krystallisirte Doppelsalze des Ammoniaks und Natrons, als ich eine Lösung von Natron in Molybdänsäure, welche eine nicht unbedeutende Menge Ammoniakmolybdat enthielt, mit Salpetersäure behandelte. Das erste Mal trat es in kleinen gestreiften rhombischen Prismen auf, die sich auch beim Umkrystallisiren des Salzes aus heissem Wasser wieder bildeten; als ich diess Salz aber, behufs der Analyse in grösserer Menge darstellen wollte, erhielt ich einen in Form und Zusammensetzung verschiedenen Körper, so dass ich von jenem die Formel nicht genau bestimmen konnte. Wahrscheinlich gehört sie zum Typus 3RO, $7MoO_3$ und würde dann ($2\frac{1}{3}$ AmO, $\frac{2}{3}$ NaO), $7MoO_3 + 5$ aq. zu schreiben sein.

	Berechnet.		Gefunden.	
$7MoO_3$	79,50		79,76	79,62
$\frac{2}{3}$NaO	3,37		3,43	3,45
$2\frac{1}{3}$AmO	9,81	17,13	16,805	16,95
5 aq	7,29			

Das zweite Salz bildete auch kleine Prismen, aber im Neigungswinkel von jenem verschieden, so dass, während es bei jenen unentschieden bleiben musste, ob die Prismen gerad oder schräg seien, sie hier sicher schräg zu nennen sind. Die Analysen führten zu keinem Resultate, aus dem eine Formel hätte abgeleitet werden können. Nach dem Verhältniss des Sauerstoffs der Säure zu dem der Basis 26,49 : 3,48 oder in Aequivalenten 2,54 : 1 möchte das Salz nach der allgemeinen Formel $2RO,5MoO_3$ zusammengesetzt sein. Der Sauerstoff des Natrons (1,08) verhält sich zu dem des Ammoniaks (2,40) wie 1 : 2,2.

Es haben also die Alkali-Molybdate, die in gutbestimmbaren Krystallen zu erhalten sind, eine Zusammensetzung, welche im Allgemeinen durch die Formel $3RO,7MoO_3$,n aq. ausgedrückt wird, und, bis auf den Werth von n, der Zusammensetzung mehrerer von Marignac beschriebener Wolframiate entspricht.

Kiesel-Molybdate darzustellen gelang nicht.

Fluoxymolybdate. Unter Hinweis auf eine demnächst darüber zu veröffentlichende Mittheilung mag hier Folgendes erwähnt werden.

Krystallisirtes fluomolybdänsaures Kali ($K_2MoF_4O_2 + aq.$) ist mit dem entsprechenden Fluoxywolframiat isomorph. Das Zinksalz hat nicht die Form des Fluowolframiates, sondern des Fluostannates, Fluotitanates und Fluozirkonates von Zink und Nickel. Wir haben also hier ein neues Beispiel von Verbindungen. in welchen Fluor Atom für Atom durch Sauerstoff ersetzt ist.

XIII.
Verbindungen des Selenacichlorids mit Chlormetallen.

Von
Dr. Rud. Weber.

(Aus d. Monatsber. d. Königl. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. April 1865.)

Das Selenacichlorid, eine der selenigen Säure analog zusammengesetzte, Selen, Chlor und Sauerstoff enthaltende Verbindung, welche von dem Verf.*) durch Einwirkung von Chlorselen auf trockne selenige Säure dargestellt wurde, verbindet sich mit mehreren Chlormetallen zu krystallisirenden Verbindungen. Aus dieser Reihe neuer Körper sind bis jetzt von dem Verf. die nachstehend beschriebenen, welche Zinnchlorid, Titanchlorid und Antimonsuperchlorid enthalten, untersucht worden. Unzweifelhaft ist, wie vorläufige Versuche angedeutet haben, die Anzahl der Verbindungen, welche das Selenacichlorid bildet, erheblich grösser; hierüber werden weitere Untersuchungen entscheiden.

Selenchlorid-Chlorzinn.

Fügt man zu Zinnchlorid tropfenweise Selenacichlorid, so tritt Erwärmung des Gemisches ein, und es sondern sich, wenn Zinnchlorid vorwaltet, zwei nicht mischbare Flüssigkeiten aus, von denen die untere die Zinnselenverbindung,

---

*) Pogg. Ann. **108**, p. 615.

die obere das unverbundene Zinnchlorid ist. Lässt man das Glasrohr, in dem man die Flüssigkeit vermischt hat, langsam erkalten, so verwandelt sich die untere Flüssigkeit nach kurzer Zeit in ein Aggregat von Krystallen; das darüber stehende Zinnchlorid, welches von der Verbindung etwas gelöst enthält, kann dann abgegossen und die erhaltene Verbindung von Zinnchlorid mit Selenacichlorid leicht isolirt werden.

Die Verbindung erscheint in weissen, halb durchsichtigen Krystallen, über deren Form, wegen der Aggregation der Individuen, sich mit Sicherheit nichts aussagen lässt; sie ist leicht schmelzbar und zerfliesst an der Luft äusserst schnell. In Wasser ist sie vollkommen auflöslich. Behufs der Ermittelung ihrer Zusammensetzung wurde eine gewogene Menge in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, das Selen vermittelst schwefligsauren Ammoniaks aus der heissen Lösung abgeschieden und das Zinn als Schwefelzinn gefällt. Zur Chlorbestimmung wurde die Substanz mit Wasser, dem etwas Weinsteinsäure zugesetzt worden, gelöst und daraus das Chlor, nach Beseitigung des Selens und Zinns mittelst Schwefelwasserstoff, als Chlorsilber gefällt. Folgendes sind die erhaltenen Versuchsresultate:

Substanz.	Selen.	Zinnoxyd.
1,502	0,402	0,380
1,645	0,435	0,431

Substanz.	Chlorsilber.	Zinnoxyd.
1,422	2,673	0,348
1,382	2,692	0,324

Hiernach berechnet sich der Procentgehalt an Selen, Zinn und Chlor:

Selen	26,76	26,44		
Zinn	19,89	19,23	20,59	19,15
Chlor	46,37	48,05		

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$SnCl_2 + 2SeClO,$$

nach welcher die Menge der genannten Bestandtheile sich folgendermaassen berechnet:

Selen	26,58	p.C.
Zinn	19,93	„
Chlor	48,06	„

Selenacichlorid-Titanchlorid.

Das Chlortitan vereinigt sich mit dem Selenacichloride unter Wärmeentwicklung. Die Verbindung beider Stoffe scheidet sich als ein gelblicher, anfangs weicher Körper ab, wenn man in Chlortitan Selenacichlorid tröpfelt. Nach dem Erkalten wird die Masse spröde. Man bringt sie, um sie vom überschüssigen Chlortitan zu befreien, auf einen getrockneten Ziegelstein unter eine Glocke neben Schwefelsäure und Kalk. Die Verbindung bildet nach Entfernung des überschüssigen Chlortitans ein gelbes, an der Luft nicht rauchendes Pulver, welches durch atmosphärische Feuchtigkeit sich schnell zersetzt. Vom Wasser wird es nicht klar aufgelöst, es bildet sich vielmehr ein weisser, unlöslicher Rückstand. Durch Erhitzen wird es unter Bildung von Titansäure grösstentheils zersetzt.

Behufs der Analyse wurde die Verbindung mit verdünntem Ammoniak behandelt, welches selenige Säure und Salzsäure aufnimmt, die Titansäure zurücklässt. Aus der ammoniakalischen Flüssigkeit wurden nach erfolgter Neutralisation mit reiner Salpetersäure das Selen als Schwefelselen und das Chlor als Chlorsilber gefällt. Folgende Versuchsresultate wurden erhalten:

Substanz.	Titansäure.	Chlorsilber.
0,737	0,112	1,570
1,220	0,189	—

Substanz.	Schwefelselen.	Chlorsilber.
1,025	0,567	2,180
1,212	0,662	—

Daraus folgt der Procentgehalt der Substanz an:

Titan	9,12	9,30
Selen	30,43	30,10
Chlor	52,55	52,46

Diese Werthe rechtfertigen die Annahme der Formel:

$$TiCl_2 + 2SeClO,$$

nach welcher sich folgende Zahlen für die in Rede stehenden Bestandtheile der Verbindung berechnen:

Titan	9,33 p.C.
Selen	30,06 „
Chlor	54,44 „

Selenacichlorid-Antimonsuperchlorid.

Auch diese Verbindung erzeugt sich durch directe Vereinigung beider Stoffe und scheidet sich nach dem Erkalten des Gemisches in feinen, nadelförmigen Krystallen aus, welche von dem Ueberschusse der denselben anhaftenden flüssigen Substanz in gleicher Weise wie die vorige Verbindung befreit wird.

Dieselbe bildet weisse Krystalle, sie ist schmelzbar, an der Luft schnell zerfliessend. Die Analyse der Substanz, welche nach der für die Zinnverbindung zur Anwendung gebrachten Methode erfolgte, ergab Folgendes:

Substanz.	Selen.	Schwefelantimon.
0,670	0,108	0,293
0,884	0,154	—
1,064	0,184	0,442

Substauz.	Chlorsilber.
1,014	2,150

Die procentische Zusammensetzung ergiebt sich hiernach:

Selen	16,12	17,41	17,29
Antimon	26,24	24,93	
Chlor	52,28		

und ist durch die Formel $SbCl_5 + 2SeClO$ ausdrückbar, welche erfordert:

Selen	16,95 p.C.
Antimon	25,95 „
Chlor	53,63 „

Die Acichloride des Schwefels bilden mit Chlormetallen ähnliche Verbindungen; der Verf. ist mit deren Untersuchung beschäftigt.

XIV.

Bemerkungen zu A. Schrötter's Mittheilungen über die Zerlegung des Lepidoliths.

Von

Carl Ritter v. Hauer.

Im 93. Bande, p. 275 dieses Journals erschien ein aus den Sitzungsberichten der Wiener Akademie abgedruckter

Aufsatz von A. Schrötter, in welchem der Verf. ein „vereinfachtes Verfahren“ zur Gewinnung von Lithionsalzen aus Lepidolith anpreist; Schrötter unterzieht die sämmtlichen bisher hierzu benutzten Verfahren einer Besprechung und gelangt zu dem Schlusse, dass sie ohne Ausnahme complicirter und kostspieliger seien, als das von ihm in Vorschlag gebrachte.

Da ich nun selbst vor 6 Jahren in diesem Journal eine Methode für die Gewinnung von Lithion aus Lepidolith mitgetheilt habe*) und mehrere Centner dieses Minerals danach zerlegen liess, so will ich mich begnügen, mein Verfahren mit dem von Schrötter vorgeschlagenen zu vergleichen, um so mehr als Schrötter diese Aufschliessungsmethode nur flüchtig berührt und — wohl ohne einen Versuch gemacht zu haben — behauptet, sie sei „von Uebelständen begleitet.“

Ich habe nämlich gezeigt, dass wenn fein gepulverter Lepidolith mit seinem halben Gewicht Gyps gemengt, geglüht wird, eine Umsetzung stattfinde, so dass durch Wasser das im Minerale enthalten gewesene Alkali aus der gefritteten Masse ausgelaugt werden könne. Nach Fällung von ein wenig Thonerde und Manganoxydul, so wie des schwefelsauren Kalks, welche in der Lösung enthalten sind, und nach dem Auskrystallisirenlassen der grössten Menge des schwefelsauren Kalis aus der eingeengten Lauge, erhält man durch Fällung mittelst Soda das Lithion als kohlensaures Salz. Die Menge der Reagentien, welche zu diesen Fällungen erforderlich sind, ist selbstverständlich geringe. Die Ausbeute an Lithion beträgt mindestens $\frac{2}{3}$ des im Minerale enthalten gewesenen Quantums.

Schrötter dagegen schlägt vor den Lepidolith zu schmelzen, dann nach dem Kochen der erkalteten Masse zu schlemmen und mit Salzsäure in der Kochhitze zu zerlegen, wozu nicht weniger als die doppelte Gewichtsmenge Säure des angewandten Minerals erforderlich ist. Diese Zerlegung ist, wenn mit halbweg grösseren Quantitäten gearbeitet wird, schwierig und lästig, da die sich ausscheidende Kieselsäure, welche 51,3 p.C. vom verarbeiteten Le-

*) Dies. Journ. 68, 310.

pidolith beträgt das Gesteinspulver umhüllt und die Berührung mit der Säure hartnäckig verhindert. Das ganze Quantum von Salzsäure, welches zu dieser Operation verwendet wurde, und welches für ein Centner Lepidolith 2 Centner einer Säure von 1,20 specifischen Gewicht beträgt muss danach mit Soda neutralisirt werden, um das Lithion zu gewinnen.

Worauf gründet nun Schrötter die Behauptung von der Oekonomie und Einfachheit dieses Verfahrens?

Auf die Quantität des Ausbringens, und darauf, dass man es angeblich mit der Verarbeitung eines geringeren Volumens von Lauge zu thun habe, als bei den bisher üblichen Methoden der Aufschliessung. Beides ist unrichtig. Schrötter geht zunächst davon aus, dass, weil es ihm gelang, bei der Zerlegung von 21 Pfund Lepidolith nahezu diejenige Menge von Lithion zu gewinnen, welche die Analyse dieses Minerals ergab, das Verfahren auch schon rentabel sein müsse. Aber eine so minutiöse Arbeit und ein so sorgfältiges Auswaschen aller Rückstände, wie es ihm mühsam genug noch bei 21 Pfund halbweg gelang, ist bei der Bearbeitung von 1000 Centner, von welchen er spricht, geradezu unausführbar. Wenn Schrötter versucht hätte, den Arbeits- und Materialaufwand, um den er die quantitative Analyse von 21 Pfund Lepidolith zu Stande brachte, durch Rechnung auf 1000 Centner zu übertragen, so würde er gefunden haben, welche colossale Gestehungskosten sich ergeben. Es nützt übrigens nichts, das Gestein vollständig aufzuschliessen, wenn man die 51 Pfund gelatinirender Kieselsäure, die von je 1 Centner Lepidolith hierbei sich ausscheiden, nicht sorgfältig auswäscht, weil sonst ein guter Theil des Lithions in dieser voluminösen Masse zurückbleibt. Eben hierin liegt der unrichtige Calcül, denn die Bedingung bei der Verarbeitung eines Rohmaterials, wie der mährische Lepidolith, der in ganzen Felsmassen zu Tage steht, ist eine ganz andere, wie bei Gold oder Silbererzen. Wegen eines etwas höheren Ausbringens rentirt es durchaus nicht so complicirte Manipulationen und eine solche Masse von Reagentien aufzuwenden.

Warum aber Schrötter glaubt, dass man es bei seiner Methode mit einem geringeren Volumen der Extractionslaugen zu thun habe, wie bei den bisher üblichen Aufschliessungsverfahren und namentlich jenem mit Gyps, ist mir unerklärlich. Für die Zerlegung von 1 Centner Lepidolith sind seiner eigenen Angabe nach 2 Centner concentrirter Salzsäure und ein nicht näher angegebenes Quantum von Wasser (es heisst nur „eine genügende Menge") erforderlich. Um wie viel dieses schon ansehnliche Flüssigkeitsvolumen durch die Waschwässer noch vermehrt wurde, hat Schrötter nicht angegeben. Da er aber keinen Verlust an Lithion erlitt, so muss es wohl beträchtlich gewesen sein. Ein Versuch überzeugte mich, dass die Auslaugung der geschmolzenen und mit Salzsäure zerlegten Masse, deren Volum beträchtlich grösser ist, als das einer mit dem halben Gewicht Gyps geglühten gleichen Menge von Lepidolith, sogar ein grösseres Quantum Wasser erfordert wie die letztere. Und es liegt diess auch sehr nahe, da man es im ersteren Falle mit einer gelatinirenden Masse, im letzteren mit dem Auslaugen von körnigem Pulver zu thun hat. Damit fällt aber einer der vermeintlichen Hauptvortheile, auf die ein besonderer Nachdruck gelegt wurde.

Eine Frage endlich, die wohl bei Versuchen im Kleinen unbedeutend erschien, die aber bei Fabrikprocessen eine wesentliche Rolle spielt, wurde nicht in Betracht gezogen, es ist die wegen der Gefässe, in welchen diese Aufschliessung mit kochender Salzsäure vorgenommen werden soll?

XV.

Analyse der Trinkquelle, der Badequelle und der Helenenquelle zu Pyrmont.

Von

Prof. Dr. **R. Fresenius**,

Herzogl. Nassauischem Geh. Hofrathe.

Die Trinkquelle (der Stahlbrunnen), die Badequelle (der Brodelbrunnen) und die Helenenquelle (die frühere Kloster-

alleequelle) zu *Pyrmont* sind im Laufe des Winters 1863 bis 1864 und des Frühjahrs 1864 neu gefasst worden. Die beiden ersten Quellen unter der speciellen Leitung des Herrn Director Ludwig zu Darmstadt, die letztere nach dessen Plan von Herrn Baumeister Günther zu Pyrmont. Nachdem die Fassungen sich bewährt hatten, und die Quellen längere Zeit hindurch klar abgelaufen waren, sind dieselben im Auftrage der Fürstl. Waldeck'schen Regierung von mir im Jahre 1864 einer neuen und umfassenden Analyse unterworfen worden. Die Resultate derselben theile ich nachstehend mit.

I.
Die Trinkquelle (der Stahlbrunnen).

A. Physikalische Verhältnisse.

Die Trinkquelle (der Stahlbrunnen) zu Pyrmont befindet sich im Brunnenhause daselbst in einer Vertiefung. Sie tritt aus einer länglich viereckigen Oeffnung von etwa 0,6 Meter Länge und 0,3 Meter Breite aus in ein Holzfass von etwa 1 Meter Durchmesser und 0,6 Meter Höhe. Bei meiner Anwesenheit in Pyrmont, am 18. März 1864, stand das Wasser in dem genannten Fasse 0,494 Meter hoch. Auf dem Holzfasse liegt ein Marmorrand von etwa 0,3 Meter Höhe.

Das Wasser in dem Quellenbassin erscheint nicht absolut klar, sondern ein wenig weisslich opalisirend; aber es lässt sich diess nur bei ganz aufmerksamer Beobachtung wahrnehmen. Sieht man von oben schief auf den Quellenspiegel, so bemerkt man, dass sich aus dem Wasser fortwährend kleine Gasbläschen entbinden. Es ist diess Kohlensäure, welche aus dem damit übersättigten Wasser zu entweichen beginnt, sobald dasselbe an die Oberfläche kommt und somit nur noch unter dem Drucke der atmosphärischen Luft sich befindet. Freies Gas in grösseren Blasen liefert die Quelle wenig. In 20 Minuten konnte ich nur 725 C.C. sammeln; meist kommt dasselbe in Zwischenräumen von einigen Minuten in grösseren Blasen stossweise.

Füllt man das Wasser in grosse Flaschen von weissem Glase, so erscheint es beim ersten Anblick klar. Stellt man aber die Flaschen vor einem dunklen Hintergrund auf und

vergleicht sie mit ähnlichen, destillirtes Wasser enthaltenden Flaschen, so erscheint das Mineralwasser etwas weisslich. Die Ursache dieses weisslichen Ansehens sind unendlich kleine im Wasser suspendirte Flöckchen. Sie bestehen aus phosphorsaurem und kieselsaurem Eisenoxyd und treten auf in Folge der ersten Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf das Wasser (siehe unten).

In einem Glase erscheint das der Trinkquelle entnommene Wasser klar; an den Wandungen setzen sich bald zahlreiche Gasperlen an.

Was die Menge des Wassers betrifft, welches die Trinkquelle liefert, so betrug dieselbe nach den mir amtlich zugekommenen Mittheilungen vor der Neufassung 17 bis 18 preussische Pfund in der Minute; nach der Neufassung hat sich in Folge der Abscheidung wilden Wassers die Quantität natürlich vermindert und beträgt jetzt 11—12 Pfund in der Minute, also im Mittel 11,5 preuss. Pfund in der Minute, gleich 5378,6 Grm., oder abgerundet 5,4 Liter. Somit liefert die Quelle

in 1 Stunde 324 Liter.
in 24 Stunden 7776 „

Der Geschmack des Wassers ist prickelnd säuerlich, eisenartig, nicht unangenehm, schwach nach Schwefelwasserstoff; der Geruch verrieth, namentlich beim Schütteln des Wassers in halbgefüllter Flasche, bei meiner Anwesenheit in Pyrmont einen geringen Schwefelwasserstoffgehalt deutlich. Ich bemerke hierzu, dass der schwache Geruch des Wassers nach Schwefelwasserwasserstoff nicht ganz gleichbleibend ist. Während er, wie erwähnt, bei meiner Anwesenheit in Pyrmont am 18. März 1864 deutlich bemerkbar war, erhielt ich bald nachher (am 14. April 1864) die Nachricht, die Quelle liefere, seit man mit der Versendung des Wassers begonnen habe, und seit man die Quelle an jedem Abend ganz ausschöpfe, ein von Schwefelwasserstoffgeruch durchaus freies Wasser. Nach amtlichen Nachrichten, welche ich am 12. August 1864 erhielt, zeigten sich ähnliche Schwankungen im Schwefelwasserstoffgehalte während des ganzen Sommers 1864. Bald trat der Geruch etwas

stärker, bald schwächer hervor, bald erwies sich das Wasser geruchlos.

Die Temperatur des Wassers fand ich am 18. März bei 5° C. Temperatur der Luft im Freien, gleich 12° C. oder 9,6° R.

Das specifische Gewicht des Wassers bestimmte ich nach der von mir kürzlich angegebenen, für gasreiche Wasser allein geeigneten Methode*). Es ergab sich bei 19° C. zu 1,00292.

B. Chemische Verhältnisse.

Das Wasser der Trinkquelle beginnt, sobald es zu Tage tritt und dem Einfluss der atmosphärischen Luft ausgesetzt ist, sich zu trüben; die ersten Antheile des durch Einwirkung des Sauerstoffs auf das doppelt-kohlensaure Eisenoxydul gebildeten Eisenoxyds scheiden sich in Verbindung mit Phosphorsäure und Kieselsäure etc. als äusserst feine, weissliche Flöckchen aus und verleihen dem an der Luft stehenden Wasser ein etwas weisslich opalisirendes Ansehen. Beim längeren Stehen an der Luft scheidet sich schliesslich alles Eisen aus. Der entstehende gelbrothe Niederschlag enthält dasselbe der Hauptsache nach als Oxydhydrat. Der erwähnte Process geht natürlich wie in luftenthaltenden Flaschen so auch in dem Quellenbassin von statten, woher es kommt, dass in demselben und im Abflusscanale ziemlich starke Ockerabscheidung stattfindet.

Zu den wichtigsten Reagentien verhält sich das der Quelle frisch entnommene Wasser also:

Ammoniakflüssigkeit bewirkt einen weissen flockigen Niederschlag.

Chlorwasserstoffsäure bringt eine mässige Kohlensäureentbindung hervor.

Bei Zusatz von *Chlorbaryum* zu dem mit Salzsäure angesäuerten Wasser bildet sich ein starker Niederschlag.

Oxalsaures Ammon bewirkt einen starken weissen Niederschlag.

Bei Zusatz von *salpetersaurem Silberoxyd* zu dem mit

---

*) Zeitschr. für analyt. Chemie, 1, 178.

Salpetersäure angesäuertem Wasser scheidet sich ein nur mässiger Niederschlag aus.

Gerbsäure färbt bei Luftzutritt das Wasser tief rothviolet.

Gallussäure unter gleichen Umständen tief blau-violet.

Ferridcyankalium bewirkt in dem mit Salzsäure angesäuerten Wasser eine tief grün-blaue Färbung.

Kupferchlorid zu einer grösseren, in einer weissen Flasche befindlichen Wassermenge gesetzt, brachte ein schwach bräunliche Färbung hervor.

Beim Kochen des Wassers entsteht ein krystallinischer bräunlicher Niederschlag.

Die *qualitative Analyse* des Wassers, nach der in meiner „Anleitung zur qualitativen Analyse“ 11. Aufl. §. 211—214 angeführten Methode ausgeführt, liess folgende Bestandtheile erkennen:

Basen:	*Säuren und Halogene:*
Natron,	Schwefelsäure,
Kali,	Kohlensäure,
Lithion,	Phosphorsäure,
Ammon,	Kieselsäure,
Kalk,	(Borsäure),
Strontian,	Salpetersäure,
Baryt,	(Arsensäure),
Magnesia,	(Titansäure),
Thonerde,	Chlor,
Eisenoxydul,	Brom,
Manganoxydul,	Jod,
(Zinkoxyd),	Schwefelwasserstoff.
(Nickeloxydul),	
(Kobaltoxydul),	
(Bleioxyd),	
(Kupferoxyd),	
(Antimonoxyd).	

Indifferente Bestandtheile:

(Stickgas).
(Leichtes Kohlenwasserstoffgas).
(Organische Substanzen).

Die eingeklammerten Bestandtheile wurden ihrer geringen Menge wegen nicht quantitativ bestimmt. Zinkoxyd, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Antimonoxyd, Kupferoxyd, Bleioxyd, Arsensäure und Titansäure wies ich in dem aus dem Wasser abgesetzten Ocker nach. Prüfungen auf Fluor liessen dessen Anwesenheit weder in dem Abdampfungsrückstande einer grösseren Wassermenge (etwa von 50 Pfd.) noch in dem aus dem Wasser abgesetzten Ocker mit Sicherheit erkennen. Cäsium, Rubidium und Thallium fand ich bei Untersuchung des Abdampfungsrückstandes von 150 Pfd. Wasser nicht.

Das aus der Quelle frei ausströmende Gas ist fast reine Kohlensäure. 140 C.C. hinterliessen im Mittel von 4 Versuchen nur 1 C.C. durch Kalilauge unabsorbirbaren Rückstand. (Siehe unten.)

Die *quantitative Analyse* wurde in allen wesentlichen Theilen mindestens doppelt ausgeführt. Das dazu erforderliche Wasser entnahm ich selbst am 18. März 1864 der Quelle. Es wurde in mit Glasstopfen versehenen Glasflaschen in mein Laboratorium nach Wiesbaden transportirt. Die Bestimmung der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs wurde an der Quelle selbst vorgenommen, beziehungsweise vorbereitet. Die Methode der Analyse war die in meiner „Anleitung zur quantitativen Analyse", 5. Aufl. §. 206 ff. angegebene.

In Betreff der Originalzahlen und Berechnung verweise ich bei dieser wie auch bei den beiden anderen Quellen auf mein in Commission der A. Speyer'schen Buchhandlung in Arolsen 1865 erschienene Werkchen über die Trinkquelle, die Badequelle und die Helenenquelle zu Pyrmont, und gebe nachstehend nur die

Zusammenstellung der Resultate.

In der Pyrmonter Trinkquelle sind folgende Bestandtheile enthalten.

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Theilen.	Im Pfund = 7680 Gran.
Schwefelsaurer Baryt	0,000297	0,002281
„ Strontian	0,003645	0,027094
„ Kalk	0,792931	6,089710
Schwefelsaures Kali	0,016485	0,126605
Jodnatrium	0,000016	0,000123
Bromnatrium	0,000090	0,000691
Salpetersaures Natron	0,000158	0,001213
Chlorlithium	0,000994	0,007634
Chlorammonium	0,002103	0,016151
Chlornatrium	0,158881	1,220206
Schwefelsaures Natron	0,041927	0,321999
Schwefelsaure Magnesia	0,453298	3,481329
Phosphorsaure Thonerde	0,000084	0,000645
Phosphorsaurer Kalk	0,000055	0,000422
Kohlensaurer Kalk	0,726982	5,583222
Kohlensaure Magnesia	0,052641	0,404283
Kohlensaures Eisenoxydul	0,055878	0,429143
„ Manganoxydul	0,004485	0,034445
Kieselsäure	0,031782	0,244086
Summe der festen Bestandtheile	2,342732	17,992182
Kohlensäure, mit den einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	0,370357	2,844342
Kohlensäure, völlig freie	2,395265	18,395635
Schwefelwasserstoff	starke Spur	starke Spur
Summe aller Bestandtheile	5,108354	39,232159

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Borsäure, Spur.

Organische Substanzen, geringe Spuren.

Stickgas, geringe Menge.

Leichtes Kohlenwasserstoffgas, höchst geringe Menge.

Bleioxyd,
Kupferoxyd,
Antimonoxyd,
Arsensäure,
Kobaltoxydul,
Nickeloxydul,
Zinkoxyd,
Titansäure.
} Nur im Ocker nachweisbar.

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Theilen.	Im Pfund = 7680 Gran.
Schwefelsaurer Baryt	0,000297	0,002281
„ Strontian	0,003645	0,027994
Latus	0,003942	0,030275

	In 1000 Theilen.	Im Pfund = 7680 Gran.
Transport	0,003942	0,030275
Schwefelsaurer Kalk	0,792931	6,089710
Schwefelsaures Kali	0,016485	0,126605
Jodnatrium	0,000016	0,000123
Bromnatrium	0,000090	0,000691
Salpetersaures Natron	0,000158	0,001213
Chlorlithium	0,000994	0,007634
Chlorammonium	0,002103	0,016151
Chlornatrium	0,158881	1,220206
Schwefelsaures Natron	0,041927	0,321999
Schwefelsaure Magnesia	0,453298	3,481329
Phosphorsaure Thonerde	0,000084	0,000645
Basisch-phosphorsaurer Kalk	0,000055	0,000422
Doppelt-kohlensaurer Kalk	1,046854	8,039839
Doppelt-kohlensaure Magnesia	0,080215	0,616051
Doppelt-kohlensaures Eisenoxydul	0,077073	0,501921
Doppelt-kohlensaures Manganoxydul	0,006201	0,046024
Kieselsäure	0,031782	0,244086
Summe	2,713089	20,836524
Kohlensäure, völlig freie	2,395265	18,395635
Schwefelwasserstoff	starke Spur	starke Spur
Summe aller Bestandtheile	5,108354	39,232159

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:
(Siehe die Zusammenstellung a.)

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand:

a) Die völlig freie Kohlensäure:
In 1000 C.C. Wasser 1271,05 C.C.
Im Pfund = 32 Cub.-Z. 40,67 Cub.-Z.

b) Die freie und halbgebundene Kohlensäure:
In 1000 C.C. Wasser 1467,6 C.C.
Im Pfund = 32 C.-Z. 46,96 C.-Z.

Untersuchung der Gase, welche der Pyrmonter Trinkquelle entströmen.

Wie ich bereits im Eingange bemerkte, ist die Menge des der Trinkquelle frei entströmenden Gases sehr gering; es tritt in Zwischenräumen von einigen Minuten stossweise aus, und zwar in grösseren Blasen. Ich sammelte das Gas unter einem mit Blei beschwerten grossen Trichter von Zinkblech. Nachdem das aufgesammelte Gas wiederholt ganz entleert, und aus Trichter und Kautschukschlauch alle atmosphärische Luft entfernt war, hinterliessen 140 C.C. des *Gases im* Mittel mehrerer Versuche nur 1 C.C. durch Kali-

lauge unabsorbirbares Gas. Nachdem so das Verhältniss zwischen Kohlensäure und unabsorbirbarem Gase festgestellt war, sammelte ich eine etwas grössere Menge des unabsorbirbaren Gases, indem ich solches in einem Glasrohr über Kalilauge auffing. Das Röhrchen wurde dann an einer vorher eingeengten Stelle zugeschmolzen und so transportirt. Nachdem das so erhaltene, grösstentheils aus Stickstoff bestehende Gas nochmals mit Kalilauge andauernd in Berührung gewesen, betrug seine Menge 23,9 C.C. bei 21° C. Es wurde nun mit Hülfe des in meiner „Anleitung zur quantitativen Analyse", 5. Aufl. p. 701, beschriebenen Apparates erst durch eine Röhre mit Natronkalk, dann durch ein Röhrchen mit schwefelsäurebefeuchteten Glasstückchen, dann durch ein Rohr mit glühendem, körnigen Kupferoxyd gesaugt. Das aus diesem austretende Gas gelangte erst in die Röhrchen mit schwefelsäurebefeuchteten Glasstückchen, dann in ein Natronkalk enthaltendes Röhrchen. Das letztere war leicht und sehr genau gewogen. Es nahm zu um 0,0006 Grm., entsprechend der durch Verbrennung leichten Kohlenwasserstoffs erzeugten Kohlensäure. Aus diesen Daten ergiebt sich, dass 1000 Volumina des der Quelle frei entströmenden Gases bestehen aus:

992,86	Vol. Kohlensäure
7,04	Vol. Stickgas
0,10	Vol. leichten Kohlenwasserstoffs.
1000,00	

Untersuchung des aus der Trinkquelle abgesetzten Ockers.

Da es bei der Benutzung der Quelle und der Beschaffenheit des Abflusskanals schwierig war einen Ocker, wie er sich freiwillig unter dem Einfluss der Atmosphäre auf das Wasser ausscheidet, zu gewinnen, so übersandte mir Herr Brunnencommissär W i g a n d einen Ocker, welcher dadurch erhalten worden war, dass man das Wasser in 2 Butten der Luft ausgesetzt hatte. Begreiflicherweise kann dieser mit dem freiwillig sich abscheidenden nicht gleich zusammengesetzt sein; er muss vielmehr ärmer sein an den beim ersten Angriff der Luft auf das Wasser niederfallenden Stoffen und reicher an den sich erst bei längerer Ein-

wirkung abscheidenden. Ich erwähne diess ausdrücklich, um zu begründen, weshalb die Zusammensetzung des Ockers der Trinkquelle wesentlich abweicht von der des (freiwillig abgeschiedenen) Brodelbrunnen-Ockers. Der nach angegebener Art erhaltene Ocker der Trinkquelle ergab bei der Analyse folgende Bestandtheile:

	p.C.
Eisenoxyd	14,728
Manganoxyd	0,666
Thonerde	0,068
Kupferoxyd	0,006
Arsensäure	0,063
Kobalt- und Nickeloxydul	Spuren
Zinkoxyd, Antimonoxyd	Spuren (sehr geringe)
Kalk	35,029
Baryt	0,009
Strontian	0,125
Magnesia	0,408
Schwefelsäure	1,797
Phosphorsäure	0,357
Kohlensäure	26,731
Kieselsäure	1,067
Titansäure	Spur
Wasser u. organ. Substanzen	12,083
Thon und Sand	6,875
In Summa	100,012

II.

Die Badequelle (der Brodelbrunnen).

A. Physikalische Verhältnisse.

Die Badequelle (der Brodelbrunnen) liegt auf dem freien Platze vor dem Brunnenhause. Das Wasser und die sehr grosse Menge des der Quelle frei entströmenden Gases sammeln sich in einer Brunnenkammer und steigen dann durch ein verzinntes Kupferrohr von 0,2 Meter Weite, welches oben in ein rundes Holzbassin mündet. Das letztere hat 1,5 Meter Durchmesser und 1,2 Meter Höhe. Auf seinem oberen Rande liegt ein Kranz von Marmor. Die Wassersäule in dem Fasse ist etwa 0,9 Meter hoch; sie ist durch das ausströmende Gas in steter, gewaltsamer, brodelnder und schäumender Bewegung. Die Höhe der ganzen Wassersäule, d. h. die Entfernung vom Boden der Brunnenkammer bis zum Wasserspiegel ist fast 3 Meter. Das *Wasser* im Bassin erscheint, abgesehen von einzelnen darin

herumschwimmenden Ockerflocken, klar; am Rande, an den Wandungen des Bassins und an dem kupfernen Seihboden, welcher in das Quellenbassin eingelassen ist, um die Oeffnung des Rohres zu schützen, setzt sich Ocker in reichlicher Menge ab.

In Flaschen erscheint das Wasser klar, kaum irgend weisslich opalisirend. Die letztere Erscheinung ist nur wahrnehmbar, wenn man weisse Flaschen voll Brodelbrunnenwasser und gleichbeschaffene, mit destillirtem Wasser gefüllte vor einem dunklen Hintergrund aufstellt und aufmerksam vergleicht. Die in dem Wasser des Brodelbrunnens nie fehlenden grösseren Ockerflocken setzen sich bei kurzem Stehen der Flaschen vollständig ab. Schöpft man das Wasser mit einem Glase, so setzen sich bald reichliche Gasperlen an den Wandungen ab.

Die Menge des Wassers, welches die Quelle liefert, betrug nach amtlichen Mittheilungen vor der Neufassung in der Minute 238—242 preussische Pfunde, nach der Neufassung aber 276 Pfund oder 129 Litre. Somit liefert die Quelle:

in einer Stunde . 7740 Litre
in 24 Stunden . 185760 Litre.

Die Menge des freien Gases ist so bedeutend, dass sich nach meinen Versuchen ein 1 hannover'schen Kubikfuss fassendes Gefäss in 6—7 Secunden, im Mittel in 6,5 Secunden füllt. Da ein hannover'scher Kubikfuss gleich 0,02489 Kubikmeter ist, so liefert die Quelle in einer Minute 0,2297 Kubikmeter, in einer Stunde 13,782 Kubikmeter oder 13782 Litre, in 24 Stunden 331 Kubikmeter oder 331000 Litre und in einem Jahre 120815 Kubikmeter oder 120815000 Litre.

Das Verhältniss zwischen dem gelieferten Wasser und dem zugleich ausströmenden Gase wird demnach ausgedrückt durch die Zahlen 7740 : 13782 und entspricht abgerundet dem Verhältnisse 1 Vol. : 1,78 Vol.

Der Geschmack des Wassers ist prickelnd säuerlich, eisenartig, schwach nach Schwefelwasserstoff. Beim Schütteln in halbgefüllter Flasche entbindet dasselbe eine reichliche Menge Gas, welches deutlich, aber nicht stark, nach Schwefelwasserstoff riecht.

Die Temperatur des Wassers fand ich am 19. März 1864 bei 9° Cels. Luftwärme gleich 12,7° Cels. oder 10,16° Reaum. Das specifische Gewicht bestimmte ich nach der bei der Trinkquelle angeführten Methode und fand es bei 19° Cels. gleich 1,00347.

B. Chemische Verhältnisse.

Unter dem Einflusse der atmosphärischen Luft, beim Kochen und zu Reagentien verhält sich das Wasser des Brodelbrunnens im Wesentlichen eben so wie das der Trinkquelle. Die Bräunung beim Vermischen einer grossen Menge Wasser mit einer kleinen Menge Kupferchlorid war beim Brodelbrunnenwasser nur dann wahrnehmbar, wenn man die grosse Flasche auf eine weisse Unterlage stellte und von oben durch das Wasser sah.

Die qualitative Analyse des Wassers ergab dieselben Bestandtheile, welche bei der Trinkquelle aufgeführt worden sind. Das aus der Quelle frei ausströmende Gas ist fast reine Kohlensäure (vergl. unten).

Die quantitative Analyse wurde in allen wesentlichen Theilen mindestens doppelt ausgeführt. Die Untersuchungsmethode war die beim Trinkbrunnen beschriebene. Das zur Untersuchung verwandte Wasser entnahm ich am 19. März 1864 mit Hülfe 7 Liter haltender Glasflaschen, welche unter dem Wasserspiegel gefüllt wurden. Ich liess die Flaschen kurze Zeit im Dunkeln stehen, bis sich die anfangs im Wasser schwimmenden Ockerflocken abgesetzt hatten, entleerte das davon freie Wasser in andere Gasflaschen und transportirte diese in mein Laboratorium nach Wiesbaden. Zur Bestimmung der Kohlensäure, zur Feststellung des specifischen Gewichtes des Wassers und zur Ermittelung des Schwefelwasserstoffs wurde natürlicherweise kein in angegebener Art abgesetztes, sondern der Quelle unmittelbar entnommenes Wasser verwandt.

Zusammenstellung der Resultate.

In der Pyrmonter Badequelle sind folgende Bestandtheile enthalten:

a) Die kohlensauren Salze auf einfache Carbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Theilen	Im Pfund. = 7680 Gran
Schwefelsaurer Baryt	0,000315	0,002419
„ Strontian	0,007962	0,061148
„ Kalk	0,866840	6,657331
Schwefelsaures Kali	0,016004	0,122911
Jodnatrium	0,000001	0,000008
Bromnatrium	0,000077	0,000591
Salpetersaures Natron	0,000373	0,002865
Chlorlithium	0,000267	0,002051
Chlorammonium	0,002866	0,022012
Chlornatrium	0,181013	1,390180
Schwefelsaures Natron	0,043594	0,334802
Schwefelsaure Magnesia	0,604061	4,639188
Phosphorsaure Thonerde	0,000295	0,002266
Phosphorsaurer Kalk	0,000380	0,002918
Kohlensaurer Kalk	0,865950	6,650496
Kohlensaure Magnesia	0,008337	0,064028
Kohlensaures Eisenoxydul	0,053926	0,414152
Kohlensaures Manganoxydul	0,005398	0,041457
Kieselsäure	0,035787	0,274844
Summe	2,693446	20,685666
Kohlensäure, mit einfach kohlensauren Salzen zu Bicarbonaten verbundene	0,407905	3,132710
Summe	3,101351	23,818376
Kohlensäure, völlig freie	2,485078	19,085399
Freier Schwefelwasserstoff	Spur.	Spur.
Summe aller Bestandtheile	5,586429	42,903775

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Borsäure, Spur.

Organische Substanzen, geringe Spuren.

Stickgas, geringe Menge.

Leichtes Kohlenwasserstoffgas, höchst geringe Menge.

Bleioxyd,
Kupferoxyd,
Antimonoxyd,
Arsensäure
Kobaltoxydul,
Nickeloxydul,
Zinkoxyd,
Titansäure, } Nur im Ocker nachweisbar.

b) Die kohlensauren Salze als Bicarbonate berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Theilen.	Im Pfund = 7680 Gran.
Schwefelsaurer Baryt	0,000315	0,002419
„ Strontian	0,007962	0,061147
„ Kalk	0,866840	6,657331
Schwefelsaures Kali	0,016004	0,122911
Jodnatrium	0,000001	0,000008
Bromnatrium	0,000077	0,000591
Salpetersaures Natron	0,000373	0,002865
Chlorlithium	0,000267	0,002051
Chlorammonium	0,002866	0,022011
Chlornatrium	0,181013	1,390180
Schwefelsaures Natron	0,043594	0,334802
Schwefelsaure Magnesia	0,604061	4,639188
Phosphorsaure Thonerde	0,000295	0,002266
Phosphorsaurer Kalk	0,000380	0,002911
Zweifach kohlensaurer Kalk	1,246968	9,576714
Zweifach kohlensaure Magnesia	0,012704	0,097567
Zweifach kohlensaures Eisenoxydul	0,074381	0,571246
Zweifach kohlens. Manganoxydul	0,007463	0,057316
Kieselsäure	0,035787	0,274844
Summe	3,101351	23,818376
Kohlensäure völlig freie	2,485078	19,085399
Freier Schwefelwasserstoff	Spur	Spur
Summe aller Bestandtheile	5,586429	42,903775

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile: Siehe a.

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand:

a) Die völlig freie Kohlensäure:
In 1000 Cub. Cent. Wasser 1323,72 Cub. Cent.
Im Pfund = 32 Cub. Zoll 42,36 Cub. Zoll.

b) Die freie und halbgebundene Kohlensäure:
In 1000 Cub. Cent. Wasser 1541,00 Cub. Cent.
Im Pfund = 32 Cub. Zoll 49,31 Cub. Zoll.

Analyse des Gases, welches aus der Pyrmonter Badequelle frei ausströmt.

Das der Pyrmonter Badequelle in so ungeheurer Menge frei entströmende Gas ist — wie schon oben erwähnt — fast reine Kohlensäure. Um es gut untersuchen zu können, befestigte ich einen mit Blei stark beschwerten Zinktrichter in dem Quellenbassin über der oberen Oeffnung des aus der Brunnenkammer kommenden Rohres, und leitete das sich unter dem Trichter ansammelnde Gas längere Zeit durch einen Kautschukschlauch, an dessen Ende eine gekrümmte, unter Wasser tauchende Glasröhre befestigt war

Nachdem alle atmosphärische Luft ausgetrieben war, konnte man das aus der Glasröhre austretende Gas beliebig auffangen und verwenden.

140 Cub. Cent. hinterliessen bei wiederholten Versuchen im Mittel 0,5 C.C. durch Kalilauge unabsorbirbares Gas, 1000 Vol. enthalten somit 3,55 Vol. desselben. Es wurde nun eine grössere Menge dieses Gases durch langsames Auffangen über Kalilauge gesammelt. Nachdem das in zugeschmolzenen Glasröhren nach Wiesbaden transportirte Gas nochmals mit starker Kalilauge andauernd in Berührung gewesen war, betrug seine Menge 24,62 Cub. Cent. bei 21° Cels. Als dieses Gas nach der bei der Trinkquelle beschriebenen Methode analysirt wurde, wurden unter Anwendung aller nöthigen Vorsicht 0,0004 Grm. Kohlensäure erhalten, entsprechend 0,2197 Cub. Cent. leichten Kohlenwasserstoffs bei 21° Cels. Somit besteht das der Quelle frei entströmende Gas in 1000 Raumtheilen aus:

996,430 Vol Kohlensäure,
3,538 Vol. Stickgas,
0,032 Vol. leichten Kohlenwasserstoffs.

Analyse des Ockers, der sich aus der Pyrmonter Badequelle bei Lufteinwirkung abscheidet.

Bei meiner Anwesenheit in Pyrmont am 19. März 1864 liess ich das kupferne Sieb herausnehmen, welches in das Quellenbassin eingehängt ist; dasselbe schützt wie erwähnt die Mündung des Rohres durch welches Wasser und Gas aus der Brunnenkammer aufsteigen. Es war mit einer grossen Menge schlammigen braunrothen Ockers bedeckt. Derselbe wurde vorsichtig abgeschabt, mit destillirtem Wasser zur Entfernung des anhaftenden Mineralwassers ausgewaschen bei 100° Cels. getrocknet und das gleichmässig gemengte Pulver der Analyse unterworfen.

Es stellte sich dabei heraus, dass der untersuchte Ocker nur zu etwa $\frac{1}{5}$ wirklich aus dem Mineralwasser abgeschiedener Ocker war, die übrigen $\frac{4}{5}$ waren Thon und Sand, welche von aussen (als Staub etc.) in das Quellenbassin gelangt waren und sich dem Ocker beigemengt hatten.

Die Analyse ergab in 1000 Theilen des bei 100° Cels. getrockneten Ockers:

Eisenoxyd	10,568 p.C.
Manganoxyduloxyd	0,017 „
Kobalt- und Nickeloxydul	0,005 „
Kupferoxyd	0,014 „
Bleioxyd	Spur
Zinkoxyd	sehr geringe Spur.
Arsensäure	0,311 p.C.
Antimonoxyd	0,013 „
Thonerde	0,026 „
Kalk	1,497 „
Magnesia	0,143 „
Baryt und Strontian	sehr geringe Spuren.
Phosphorsäure	0,658 p.C.
Schwefelsäure	0,089 „
Kieselsäure	0,161 „
Titansäure	geringe Spur.
Kohlensäure	0,759 p.C.
In Salzsäure unlöslicher Rückstand (Thon und Sand) wasserfrei	81,150 „
Wasser, nebst geringen Mengen organischer Materien	4,687 „
Summe	100,048 p.C.

Bei dem Umstande, dass der analysirte Ocker sich auf einem kupfernen Siebe abgesetzt hatte, bleibt es unentschieden, ob das gefundene Kupferoxyd, oder ein wie grosser Theil desselben, aus dem Wasser der Quelle stammt.

III.
Helenenquelle.

A. Physikalische Verhältnisse.

Die Helenenquelle befindet sich unmittelbar an der Klosterallee, 175 Meter westlich vom Brodelbrunnen. Sie kommt in einem runden, konisch vertieften Sandsteinbecken aus einer runden Oeffnung von etwa 44 Centimeter Durchmesser zu Tage. Das Sandsteinbecken hat am Wasserspiegel einen Durchmesser von 1,02 Meter.

Das Wasser in dem Quellenbassin erscheint vollkommen klar; wo es die Beckenwandung berührt, bildet sich allmählich ein starker Ockerrand. Unter dem Ockerrande fand ich einen weisslichen, fest an der Wandung anhaftenden Absatz von Thon, der sich wohl — da er zu den im Wasser der Quelle gelösten Bestandtheilen in keiner Bezie-

hung steht — später nicht mehr erneuern wird. Das Wasser im Quellenbassin ist in sehr stark wallender Bewegung durch reichliche grosse Gasblasen, welche der Quelle unausgesetzt entströmen.

Auch im Glase und in grossen Flaschen erscheint das Wasser, wenn man mit einiger Vorsicht füllt, vollkommen klar, an den Wänden setzen sich reichliche Gasperlen an.

Aus den Messungen des Herrn Baumeister Günther zu Pyrmont ergiebt sich, dass die Helenenquelle in einer Minute 3 hannoversche Kubikfuss, das ist fast 75 Litre Wasser, liefert, somit:

in einer Stunde 4500 Litre,
in 24 Stunden 108000 Litre.

Die Menge des der Quelle frei entströmenden Gases ist bedeutend. Da bei meiner Anwesenheit in Pyrmont die Vorbereitungen noch nicht getroffen waren, um eine genaue Messung der Gasmenge vornehmen zu können, so hatte Herr Medicinalrath Hugi in Pyrmont die Güte solche vorzunehmen. Er fand am 27. Februar 1865, dass ein genau 17 Pfund Zollgewicht, also 8,5 Liter Wasser fassendes Gefäss von dem frei ausströmenden Gas gefüllt wurde in

30
in 28
in 32
in 32
in 33
und in 31,

demnach im Mittel in 31,17 Secunden.

Somit liefert die Quelle in einer Minute 16,36 Litre, also

981,60 Litre in einer Stunde,
23558,40 „ in 24 Stunden.

Das Verhältniss zwischen dem in gleichen Zeiten von der Quelle gelieferten Wasser und freiem Gase ist somit wie:

4500 Wasser zu 982 Gas, oder wie
100 „ zu 21,8 Gas.

Der Geschmack des Wassers ist sehr angenehm, prickelnd, säuerlich, mässig eisenartig, nicht nach Schwefelwasserstoff. Einen Geruch zeigt das Wasser, wenn man es

im Glase prüft, kaum. Beim Schütteln des Wassers in halbgefüllter Flasche wird viel Gas entbunden. Dasselbe riecht kaum merklich nach Schwefelwasserstoff.

Die Temperatur der Quelle fand ich am 22. Novbr. 1864 bei 6° C. oder 4,8° R. der Luft gleich 12,7° C. oder 10,16° R. Das specifische Gewicht ergab sich, nach der bei der Trinkquelle angeführten Methode bestimmt, gleich 1,00374 bei 18° C.

B. Chemische Verhältnisse.

Beim Stehen an der Luft zeigt das Wasser der Helenenquelle im Wesentlichen dieselben Erscheinungen, welche bei dem Wasser der Trinkquelle beschrieben worden sind. Bleibt das Wasser längere Zeit in etwas Luft enthaltenden Flaschen stehen, so setzt sich auf deren Boden ein ockergelber Niederschlag ab. Beim Kochen und zu den wichtigsten Reagentien verhält sich das Wasser der Helenenquelle wie das der Trinkquelle und des Brodelbrunnens, mit Ausnahme des Umstandes, dass sich in der Helenenquelle Schwefelwasserstoff mittelst Kupferchlorids nicht nachweisen lässt.

Die qualitative Analyse des Wassers der Helenenquelle liess die Anwesenheit derselben Bestandtheile erkennen, welche auch in der Trinkquelle und dem Brodelbrunnen vorhanden sind. Das aus der Quelle frei ausströmende Gas erwies sich als aus Kohlensäure, Stickgas und etwas leichtem Kohlenwasserstoff bestehend.

Die quantitative Analyse wurde nach den bei der Trinkquelle angeführten Methoden in allen wesentlichen Theilen doppelt ausgeführt. Das zu derselben erforderliche Wasser entnahm ich am 22. November 1864 mit eigner Hand der Quelle und liess es in mit Glasstöpseln verschlossenen Flaschen nach Wiesbaden transportiren.

Zusammenstellung der Resultate.

In der Pyrmonter Helenenquelle sind folgende Bestandtheile enthalten.

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Theilen	Im Pfund = 7680 Gran
Schwefelsaurer Strontian	0,004337	0,033308
„ Kalk	0,980159	7,527621
Schwefelsaures Kali	0,015301	0,117512
Bromnatrium	0,000049	0,000376
Salpetersaures Natron	0,000598	0,004593
Chlorlithium	0,000713	0,005476
Chlorammoninm	0,003359	0,025797
Chlornatrium	0,174364	1,339116
Schwefelsaures Natron	0,036286	0,278676
Schwefelsaure Magnesia	0,492024	3,778744
Phosphorsaure Thonerde (Al_2O_3, PO_5)	0,000091	0,000699
Phosphorsaurer Kalk ($3CaO, PO_5$)	0,000212	0,001628
Kohlensaurer Kalk	0,697043	5,353290
Kohlensaure Magnesia	0,049891	0,383163
Kohlensaures Eisenoxydul	0,026574	0,204088
Kohlensaures Manganoxydul	0,002501	0,019208
Kieselsäure	0,031031	0,238818
Summe	2,514533	19,311613
Kohlensäure, mit einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbunden	0,343869	2,640914
Summe	2,858402	21,952527
Kohlensäure, völlig freie	2,446661	18,790356
Summe aller Bestandtheile	5,305063	40,742883

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Baryt, Spur.
Jod, deutliche Spur.
Borsäure, Spur.
Organische Substanzen, geringe Spuren.
Stickgas, geringe Menge.
Leichter Kohlenwasserstoff, höchst geringe Menge.
Schwefelwasserstoff, kaum wahrnehmbare Spur.

Kupferoxyd,
Antimonoxyd,
Arsensäure,
Kobaltoxydul,
Nickeloxydul,
Zinkoxyd,
Titansäure,
} Nur im Ocker nachweisbar.

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Theilen.	Im Pfunde = 7680 Gran.
Schwefelsaurer Strontian	0,004337	0,033308
„ Kalk	0,980159	7,527621
Schwefelsaures Kali	0,015301	0,117512
Bromnatrium	0,000049	0,000376
Salpetersaures Natron	0,000598	0,004593
Chlorlithium	0,000713	0,005476
Chlorammonium	0,003359	0,025797
Chlornatrium	0,174364	1,339116
Schwefelsaures Natron	0,036286	0,278676
Schwefelsaure Magnesia	0,492024	3,778744
Phosphorsaure Thonerde (Al_2O_3, PO_5)	0,000091	0,000699
Phosphorsaurer Kalk ($3CaO, PO_5$)	0,000212	0,001628
Zweifach kohlensaurer Kalk	1,003742	7,708738
Zweifach kohlensaure Magnesia	0,076024	0,583864
Zweifach kohlensaures Eisenoxydul	0,036654	0,281503
Zweifach kohlensaur. Manganoxydul	0,003458	0,026558
Kieselsäure	0,031031	0,238318
Summe	2,858402	21,952527
Kohlensäure, völlig freie	2,446661	18,790356
Summe	5,305063	40,742883

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Siehe die Zusammenstellung a.

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quellentemperatur und normalen Barometerstand:

a) Die völlig freie Kohlensäure:
In 1000 C.C. Wasser 1305,5 C.C.
Im Pfund = 32 Cubik-Zoll 41,71 Cubik-Zoll.

b) Die freie und halbgebundene Kohlensäure:
In 1000 Cub.-Cent. Wasser 1486,4 Cub.-Cent.
Im Pfund = 32 Cub.-Zoll 47,56 Cub.-Zoll.

Analyse der Gase, welche der Pyrmonter Helenenquelle frei entströmen.

Zur Untersuchung der der Helenenquelle in reichlicher Fülle enströmenden freien Gase befestigte ich einen grossen, durch einen Bleiring genügend beschwerten Trichter von Zink über der runden Oeffnung im untern Theile des Quellenbassins und fing, nachdem aus Trichter und Schlauch alle atmosphärische Luft entwichen war, das Quellengas in der beim Brodelbrunnen beschriebenen Weise auf.

140 Cub. Cent. desselben hinterliessen, mit Kalilauge behandelt 6 Cub. Cent. unabsorbirtes Gas, ein zweiter Versuch lieferte genau dasselbe Resultat.

1000 Volumina des Quellengases bestehen somit aus 957,14 Vol. Kohlensäure und 42,86 Vol. durch Kalilauge unabsorbirbarem Gase.

Eine grössere Menge solchen unabsorbirbaren Gases wurde an der Quelle über ausgekochter Kalilauge aufgefangen und in zugeschmolzenen Röhrchen in mein Laboratorium nach Wiesbaden transportirt. Nachdem es dort nochmals mit Kalihydrat behandelt worden war, und sich eine Probe als von Sauerstoff frei erwiesen hatte, wurde es nach der bei der Trinkquelle angegebenen Methode, d. h. durch Ueberleiten über glühendes Kupferoxyd und Auffangen der erzeugten Kohlensäure analysirt.

37,7 Cub. Cent. Gas von 14,5 ° Cels. und 760 Mm. gaben 0,0009 Grm. Kohlensäure, — 42,86 Cub. Cent. würden somit geliefert haben 0,01023 Grm. — 27,5 C.C. Gas von 14,5° C. und 760 Mm. gaben 0,0007 Grm. Kohlensäure, — 42,86 C.C. würden somit geliefert haben 0,001091 Grm. oder im Mittel beider Versuche 0,001057 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,000384 Grm. leichtem Kohlenwasserstoff oder 0,561 C.C. bei 14,5° Cels. und 760 Mm. Druck.

Das aus der Helenenquelle frei ausströmende Gas besteht somit in 1000 Vol. aus:

Kohlensäure	957,14 Vol.
Stickgas	42,30 „
Leichtem Kohlenwasserstoff	0,56 „
	1000,00 Vol.

Untersuchung des aus der Helenenquelle sich absetzenden Ockers.

Wie oben erwähnt setzt sich im Bassin der Helenenquelle, da wo das Wasser die Steinwandung bespült, ein Ockerrand an, wie sich denn auch in dem Abflusscanal Ocker in grösserer Menge findet. Bei meiner Anwesenheit in Pyrmont am 22. Nov. 1864 sammelte ich selbst eine gewisse Menge des im Bassin abgesetzten Ockers, eine etwas grössere verdanke ich Herrn Medicinalrath Hugi. Den von mir gesammelten Ocker benutzte ich zur quantitativen Bestimmung der in wägbarer Menge vorhandenen Bestandtheile, den später erhaltenen zur Prüfung auf die in sehr geringen Spuren anwesenden Körper. Der zur quantitativen Analyse bestimmte Ocker wurde mit Wasser ausgewaschen und bei 100° Celsius getrocknet.

Er enthielt:

Eisenoxyd	57,301 p.C.
Manganoxyduloxyd	0,146 „
Thonerde	0,167 „
Kupferoxyd	0,017 „
Arsensäure	0,330 „
Kobaltoxydul Nickeloxydul	0,048 „
Zinkoxyd Antimonoxyd	sehr geringe Spuren.
Kalk	7,384 p.C.
Baryt Strontian	Spuren.
Magnesia	0,654 p.C.
Schwefelsäure	0,063 „
Phosphorsäure	0,990 „
Kohlensäure	6,798 „
Kieselsäure	2,454 „
Titansäure	Spur.
Wasser u. organ. Substanzen	8,961 p.C.
Thon und Sand	14,762 „
	100,075 p.C.

IV.

Vergleichende Uebersicht

der 3 untersuchten *Pyrmonter Mineralquellen*, in Betreff der im Wasser selbst nachweisbaren Bestandtheile. (In Bezug auf die nur im Ocker nachweisbaren Bestandtheile vergleiche die einzelnen Analysen.)

Gehalt an Granen im Pfund = 7680 Gran.

	Trink-quelle,	Brodel-brunnen.	Helenen-quelle.
Schwefelsaurer Baryt	0,002281	0,002419	Spur.
„ Strontian	0,027994	0,061148	0,033308
„ Kalk	6,089710	6,657331	7,527621
Schwefelsaures Kali	0,126605	0,122911	0,117512
Jodnatrium	0,000123	0,000008	Spur.
Bromnatrium	0,000691	0,000591	0,000376
Salpetersaures Natron	0,001213	0,002865	0,004593
Chlorlithium	0,007634	0,002051	0,005476
Chlorammonium	0,016151	0,022011	257970,0
Chlornatrium	1,220206	1,390180	1,339116
Schwefelsaures Natron	0,321999	0,334802	0,278676
Borsaures Natron	Spur.	Spur.	Spur.
Schwefelsaure Magnesia	3,481329	4,639188	3,778744
Phosphorsaure Thonerde Al_2O_3, PO_5	0,000645	0,002266	0,000699
Phosphorsaurer Kalk $3CaO, PO_5$	0,000422	0,002918	0,001628
Zweifach kohlensaurer Kalk	8,039839	9,576714	7,708738
Zweifach kohlensaure Magnesia	0,616051	0,097567	0,583864
Latus	19,952893	22,914970	21,406148

Transport	19,952893	22,914970	21,406148
Zweifach kohlens. Eisenoxydul	0,591921	0,571246	0,281503
Zweifach kohlens. Manganoxydul	0,047624	0,057316	0,026558
Kieselsäure	0,244486	0,274844	0,238318
Organische Substanzen	Spuren.	Spuren.	Spuren.
Summe	2,0836524	23,818376	21,952527
Freie Kohlensäure	18,395635	19,085398	18,790356
Schwefelwasserstoff	starke Sp.	Spur.	kaum wahrnehmb. Spur.
Stickgas	ger. Menge.	geringe M.	ger. M.
Leichter Kohlenwasserstoff	Spur.	Spur.	Spur.
Summe aller Bestandtheile	39,232159	42,903775	40,742883
Bei den Quellentemperaturen kommen auf 1000 Cubik-Centim. dieser Wasser von der freien Kohlensäure als Gas	1271,1 C.C.	1323,7 CC.	1303,5 C.C.
Von der freien und halbgebundenen Kohlensäure	1467,6 C.C.	1541,0 C.C.	1486,4 C.C.

XVI.

Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff der Reihe C_nH_{2n-2}.

Von

A. Bauer. *)

In der Absicht, das gebromte Diamylen $C_{10}H_{19}Br$ darzustellen, studirte ich die Einwirkung der alkoholischen Aetznatronlösung auf das Diamylenbromür ($C_{10}H_{20}Br_2$) dessen Bereitungsmethode und Eigenschaften ich früher angegeben habe. Die Reaction der Natronlösung auf das genannte Bromür ist sehr energisch und von beträchtlicher Wärmeentwickelung begleitet, erstreckt sich jedoch nicht, wie erwartet wurde, blos auf ein Molekül Bromwasserstoff des Diamylenbromürs, sondern es werden sofort beide Atome Brom als Bromwasserstoff der Verbindung entzogen und ein neuer Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{18}$ gebildet. Die Reaction verläuft demnach nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_{20}Br_2 + 2NaHO = 2NaBr + 2H_2O + C_{10}H_{18}.$$

---

*) Auszug aus einer der k. Akademie der Wiss. in Wien am 18. M. d. J. vorgelegten Abhandlung.

Der neue Kohlenwasserstoff gehört offenbar in die *Acetylenreihe* und steht zum Diamylen in demselben Verhältnisse, in welchem das von Reboul*) entdeckte Valerylen zum Amylen steht. Sowie das Acetylen zur Essigsäure und das Valerylen zur Valeriansäure, so verhält sich der neue Kohlenwasserstoff zur Rutinsäure und mit Rücksicht auf die letztere durch die folgende Zusammenstellung veranschaulichte Beziehung, schlage ich vor, den neuen Kohlenwasserstoff *Rutylen* zu nennen.

C_2H_3O Acetyl	C_2H_4 Aethylen	C_2H_2 Acetylen
C_5H_9O Valeryl	C_5H_{10} Amylen	C_5H_8 Valerylen
$C_{10}H_{19}O$ Rutyl	$C_{10}H_{20}$ Diamylen	$C_{10}H_{18}$ Rutylen

Uebrigens steht das Rutylen zur *Campholsäure*, seiner Zusammensetzung nach in einer ähnlichen Beziehung, wie das damit homologe *Crotonylen* zur *Crotonsäure*:

C_4H_6 Crotonylen	$C_4H_6O_2$ Crotonsäure
$C_{10}H_{18}$ Rutylen	$C_{10}H_{18}O_2$ Campholsäure

Das Rutylen ist dem *Sebacin* und *Camphin* dann dem *Hydrür der Radicalen von Borneocampher* isomer nnd scheint namentlich zu dem ebenfalls isomeren *Menthen***) in sehr naher Beziehung zu stehen. Es muss übrigens späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, zu zeigen, ob das Rutylen wirklich blos isomer oder etwa sogar identisch mit dem Menthen ist.

Um das *Rutylen* zu bereiten wurde das Diamylenbromür mit einer alkoholischen Natronlösung so lange versetzt, bis die Flüssigkeit auf noch einiges Schütteln deutlich alkalisch regirt wozu auf 1. Mol. Diamylenbromid, nahezu 2 Mol. Aetznatron erforderlich waren. Hierauf wurde diess mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt, dann die Flüssigkeit destillirt und mit Wasser gefüllt, wobei sich eine etwas

*) Annalen d. Chemie **131**, 238. Dies. Journ. **92**, 414.

) Compt. rend. 1838 (Walter) — Compt. rend. **57 und 58. (Oppenheim).

bromhaltige obere in Wasser unlösliche Schicht abschied, welche nochmals mit concentr. Aetznatronlösung 36 Stunden im Wasserbad und schliesslich im Oelbade auf 140° C. erhitzt wurde ohne dass es gelungen wäre, dieselbe völlig von Brom zu befreien. Nach einer wiederholten Destillation und Füllung mit Wasser wurde die ätherische Schicht mit etwas Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen. Die Hauptmenge ging bei 145—160° C. über und es wurde hiervon ein bei 148—154° C. siedender Theil aufgesammelt und der Analyse unterworfen. Wenn auch die Resultate der Analyse nicht sehr genau mit den für die Formel $C_{10}H_{18}$ berechneten übereinstimmen, so hat diess seinen Grund nur darin, dass die verwendete Flüssigkeit noch eine Spur von Bromverbindung enthält, von welcher dieselbe nicht ganz befreit werden konnte. Die Resultate der Analyse berechtigen darnach, für die Verbindung die Formel $C_{10}H_{18}$ aufzustellen, welches Resultat übrigens durch die Dampfdichtenbestimmung bestätigt wird, bei welcher die Zahl 4,843 gefunden wurde. In der Formel $C_{10}H_{18}$ berechnet sich die Dampfdichte zu 4,778.

Das *Rutylen* ist eine wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem an Terpentinöl erinnernden Geruch. In Wasser ist es unlöslich, dagegen löslich in Alkohol und Aether Es siedet bei etwa 150° C. und ist leichter als Wasser.

Mit Brom verbindet sich dasselbe ganz ähnlich wie Amylen und Diamylen unter lebhafter Temperaturerhöhung und wenn die beiden Körper bei sehr niedriger Temperatur auf einander einwirken, so entsteht eine Verbindung von der Formel $C_{10}H_{18}Br_2$ das *Rutylenbromid.* Diese Verbindung zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch unter Abscheidung von Kohle und Entwickelung von Bromwasserstoff. Dasselbe wirkt sehr heftig auf essigsaures Silberoxyd und auf alkoholische Natronlösung ein, in beiden Fällen wahrscheinlich unter Bildung eines in die Reihe der Terpene gehörigen Kohlenwasserstoffs von der Formel $C_{10}H_{16}$.

Das zu der vorstehenden Arbeit nothwendige Diamylen wurde von einem hiesigen Fabrikanten Herrn J. Hartmann in ziemlich grossem Maassstabe und zwar aus Amy-

len durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Ich kann nicht umhin, bei dieser Gelegenheit zu bemerken, dass ich diese Umwandlung von Amylen in Diamylen unter dem Einflusse von Schwefelsäure oder Chlorzink sowie überhaupt die Entstehung der Polyamylene aus Amylen schon im Jahre 1861 entdeckt und in einem Aufsatze*) betitelt: „Ueber das Amylen und einige damit isomere Substanzen“ veröffentlicht habe. Herr Berthelot hat jedoch später und zwar im Jahre 1863 in einer Abhandlung**) über polymere Körper, genau dieselben Beobachtungen über die Entstehung der Polyamylene *als neu publicirt*, die ich zwei Jahre früher beschrieben hatte. Ich muss annehmen, dass Herrn Berthelot meine Arbeit theilweise unbekannt geblieben ist und begnüge mich damit diess hiermit zur Wahrung meiner Priorität zu berichtigen.

XVII.

Ueber die Salze der Bromisatinsäure und über einige Ammoniak- und Schwefel-Derivate des Bromisatins.

Von

Dr. **Hugo Gericke.**

Die Salze der Bromisatinsäure und die durch Einwirkung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff auf Bromisatin entstehenden Derivate sind noch keiner Untersuchung unterworfen worden; die von mir über diesen Gegenstand unternommene Arbeit hat mir Körper geliefert, welche den von Erdmann und von Laurent entdeckten

*) Sitzungsber. d. Wiener Acad. **44**, 2 M. 87. Im Auszuge Répertoire de chimie pure **9**, 110. Annales de chimie et de Physique. [3] **63**, 461. Dies. Journ. **84**, 257.

) Compt. rend. **56, 1242. Dies. Journ. **92**, 290.

analogen Isatin- und Chlorisatin-Verbindungen*) grösstentheils sehr ähnlich sind; nur bei einzelnen Körpern ergaben sich wesentliche Abweichungen. Von den Ammoniak- und Schwefelderivaten beschreibe ich nur diejenigen, über welche ich bestimmte oder genügende Resultate erhalten habe, während einige andere von mir dargestellte Derivate des Bromisatins in Bezug auf Reindarstellung und Zusammensetzung noch einer wiederholten Untersuchung bedürfen.

Die Kostspieligkeit des Materials, die von manchen Substanzen sich bildenden sehr kleinen Mengen und die schwierige Reindarstellung und leichte Zersetzbarkeit mancher Präparate stellten der Untersuchung der Producte aus dem Bromisatin bedeutende Schwierigkeiten entgegen.

Das Isatin habe ich durch Oxydation des Indigblaus mit Salpetersäure bereitet.

Folgendes Verfahren liefert nach meinen Versuchen die grösste Ausbeute.

Man bringt den fein gemahlenen Indigo in eine geräumige Schale und rührt ihn mit Wasser zu einem ziemlich dünnflüssigen Brei an, so dass die Masse höchstens die Hälfte der Höhe der Schale einnimmt; man erhitzt zum Sieden und setzt dann bei gelinderem Erwärmen unter stetem Umrühren allmählich Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. in kleinen Portionen zu.

Von Zeit zu Zeit findet hierbei ein lebhaftes Anfbrausen statt, welches zum grössten Theil von entweichender Kohlensäure verursacht wird, dagegen ist die Bildung von salpetriger Säure nur gering; hätte man aber zu viel Wasser zugegen oder nicht genug erhitzt, so kann man erst längere Zeit und in grösserer Menge Salpetersäure zusetzen, ehe ein Aufbrausen eintritt, alsdann geschieht es aber bei stärkerer Wärme manchmal so plötzlich und mit solcher Heftigkeit, dass ein Uebersteigen stattfindet, wenn man nicht sofort Wasser eingiesst und das Gefäss vom Feuer entfernt; im andern Fall, wenn nicht genug Wasser vorhanden und bedeutend mehr Salpetersäure zugegen als zur Oxydation

*) Dieses Journal Bd. **19**, **22**, **24**, **25** und **47**. Annales de Chem. et de Phys. 1841, Bd. 3, Ser. 3, Revue scientifique, Sept. 1844.

des Indigblaus zu Isatin nöthig ist, so bekommt man nur eine geringe Ausbeute von Isatin, dagegen aber Indigsäure und unter Umständen noch höhere Oxydationsproducte.

Man fährt nun mit dem Zusetzen der Salpetersäure fort, indem man dann und wann wieder sieden lässt, bis das Blau des Indigo eben verschwunden ist, die Masse nämlich eine grünliche Farbe zeigt, dann bräunlich zu werden anfängt und die Flüssigkeit röthlichgelb erscheint; diese Uebergänge der Färbung lassen sich leicht beobachten, wenn man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Masse auf Filtrirpapier bringt. Dann verdünnt man stark mit Wasser erhitzt zum Sieden und filtrirt durch ein Schnellfilter; nach dem Erkalten setzt sich das Isatin, gemengt mit einer mehr oder weniger grossen Menge einer harzigen Substanz in braunrothen krystallinischen Massen ab. Nach dem Abfiltriren des rohen Isatins zieht man mit der Mutterlauge den Rückstand vom Indigo in der Siedehitze nochmals aus oder verwendet dieselbe auch sofort wieder bei einer neuen Darstellung; dampft man schliesslich die Mutterlaugen vielleicht bis zur Hälfte ein, so setzt sich beim Erkalten noch etwas Isatin ab, aber dieses ist mit sehr viel harziger Substanz verunreinigt; dampft man noch weiter ein, so erhält man fast nur schwarzes, schmieriges Harz und bei einer gewissen Concentration der Mutterlauge tritt dann oft plötzlich ein heftiges, anhaltendes Brausen ein.

Die Reinigung des Isatins von der harzigen Substanz geschieht am zweckmässigsten nach der von Erdmann und von Hofmann angegebenen Weise, und zwar erhielt ich immer die besten Resultate, wenn ich, wie folgt, verfuhr:

Das rohe Isatin brachte ich mit dem mehrfachen Volumen Wasser in eine Schale, erhitzte und versetzte nun so lange mit Kalilauge bis sich Alles gelöst hatte und die siedende Flüssigkeit eine deutliche alkalische Reaction zeigte. Dann verdünnte ich stark mit Wasser, liess vollständig erkalten und versetzte unter Umrühren vorsichtig mit Salzsäure bis der durch diese enstandene braune Niederschlag grössere Flocken bildete und grünlichbraun wurde; ich filtrirte schnell, behandelte das Filtrat wiederum mit

Salzsäure, so lange noch eine Fällung stattfand und liess nun sofort durch ein Schnellfilter ablaufen. Die gelbrothe Flüssigkeit erhitzte ich dann zum Sieden, wobei sich das Isatin in kleinen rothen Krystallen ausschied; nach mehreren Stunden goss ich die Mutterlauge durch ein Filter ab und wusch das Isatin mit Wasser, bis die saure Reaction verschwunden war. Das so erhaltene Isatin ist fast ganz rein; dampft man die Mutterlauge zum grössten Theil ein, so erhält man noch ein wenig Isatin, aber dieses ist wieder von harziger Substanz begleitet und man muss es daher auf die eben beschriebene Art nochmals reinigen.

Ich bemerke noch, dass es bei dieser Reinigungsmethode nicht immer hinreichend ist, die alkalische Flüssigkeit blos bis zur sauren Reaction mit Salzsäure zu versetzen, denn gewöhnlich erhält man dann ein bräunlichgelbes Filtrat und dieses setzt nach dem Erhitzen oftmals keine Krystalle ab. Fällt man dagegen nicht auf die oben angegebene Weise, sondern fällt man gleich vollständig mit Salzsäure, so wird der braune Niederschlag schwarz und ballt sich sehr bald zu klebrigen Klumpen zusammen; diese schliessen nicht allein Isatin ein, sondern die harzige Substanz dringt auch in das Filter, hindert das schnelle Ablaufen der Flüssigkeit und ein Theil des Isatins scheidet sich schon auf dem Filter aus.

Bei dem angegebenen Verfahren erfordert ein Pfund von gutem Java-Indigo 330—350 Grm. Salpetersäure von 1,36. Bei wiederholten Bereitungen bekam ich 100—110 Grm. rohes, und aus diesem 70—80 Grm. reines Isatin; der angewendete Indigo ergab bei einer Bestimmung durch die Küpe 45,6 p.C. Indigblau und demnach erhält man nur eine verhältnissmässig geringe Ausbeute an Isatin.

Das Bromisatin habe ich nach Hofmann dargestellt, indem ich das geriebene Isatin mit viel Wasser in einen Kolben brachte und so lange unter öfteren Umschütteln und Wiederabsetzenlassen Brom hinzufügte, bis die über den broncegelben Bromisatin stehende Flüssigkeit nach einigem Stehen eine rothe Farbe beibehielt; ich liess dann auf einem Trichter durch einen Asbestpfropfen ablaufen, kochte das Bromisatin mit sehr schwachem Alkohol aus, um das

anhängende Brom zu entfernen, filtrirte nach dem Erkalten und wusch dann mit Wasser bis sich keine saure Reaction mehr zeigte. Wie schon bekannt, erhält man das Bromisatin aus starkem siedenden Alkohol in schönen glänzenden, gelbrothen Prismen.

Bromisatinsäure.

Bringt man Bromisatin in Wasser und setzt Kalilauge hinzu, so löst es sich mit dunkel braunrother Farbe unter Bildung von Bromisatin-Kali; nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit schon in der Kälte, beim Erhitzen aber sehr bald gelb und in der Lösung befindet sich nun bromisatinsaures Kali.

Isoliren kann man diese Säure nicht; wenn man die Lösung des Kalisalzes mit einer stärkern Säure versetzt, so scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle von Bromisatin aus, diess findet noch schneller statt, wenn man die Flüssigkeit erwärmt, wobei sie eine dunklere Farbe annimmt. Die Bromisatinsäure zerfällt beim Freiwerden sogleich in Bromisatin und Wasser, verhält sich also ebenso wie die Chlorisatinsäure und die Isatinsäure.

Bromisatinsaurer Baryt.

Man erhält dieses Salz als gelben flockigen Niederschlag, wenn man eine heisse Lösung von bromisatinsaurem Kali mit Chlorbaryum versetzt. Giesst man nach dem Absetzen die Flüssigkeit ab und löst den Niederschlag in siedendem Wasser, so erhält man beim Verdunsten der Flüssigkeit den bromisatinsauren Baryt in hellgelben rundlichen krystallinischen Massen; nach wiederholtem Umkrystallisiren bekam ich einmal hellgelbe Prismen, andere Male aber nur Zusammenhäufungen von Krystallen, die aus Prismen und Tafeln zu bestehen schienen.

Direct stellte ich den bromisatinsauren Baryt dar, indem ich Bromisatin mit einer Lösung von Aetzbaryt so lange unter Erhitzen versetzte bis Alles gelöst war und die Flüssigkeit alkalisch reagirte; ich leitete dann Kohlensäure bis zur Neutralisation ein, dampfte zur Trockne ab, zerrieb den Rückstand, zog den bromisatinsauren Baryt mit

siedendem Wasser aus und trennte vom kohlensauren Salze durch Filtriren.

Einmal erhielt ich durch Behandeln des Bromisatin mit Aetzbaryt beim Verdunsten gelbe glänzende Prismen. Bei allen spätern Darstellungen bekam ich aber ein Gemisch von hellgelben und dunkelgelben Krystallen, die wegen ihrer Kleinheit und ihres festen Zusammenhängens nicht von einander zu trennen waren, um sie gesondert untersuchen zu können; das Mikroskop zeigte Zusammenhäufungen von Tafeln und Nadeln, aber nur in sehr undeutlichen einzelnen Formen. Bei wiederholtem Umkrystallisiren bildete sich immer wieder dasselbe Gemenge; diese ihrer Farbe nach verschiedenen Krystalle unterscheiden sich wie bei dem chlorisatinsauren Baryt, welchen Erdmann in hellgelben und goldgelben Krystallen erhielt durch ihren Wassergehalt.

Der bromisatinsaure Baryt ist ziemlich schwer löslich in heissem Wasser und fast unlöslich in Alkohol und Aether; sein Geschmack ist bitter, aber viel weniger, als das Kalisalz.

Was den Wassergehalt anbetrifft, so erhielt ich von den verschieden bereiteten Salzen folgende Resultate:

1) Das aus dem Kalisalze mit Chlorbaryum als hellgelbe Prismen und als krystallinische Massen erhaltene Salz:

0,206 Grm. bei 150—155° getrocknet, wobei die Farbe bräunlich-gelb wurde, ergaben einen Verlust von 0,016 Grm. = 7,77 p.C. Wasser.

0,2240 Grm. ergaben 0,0165 Grm. Verlust = 7,37 p.C. Wasser.

Dieser Verlust würde nach untenfolgender Formel 3 Aeq. Wasser = 7,98 p.C. entsprechen.

2) Die oben erwähnten bei meiner ersten Darstellung mit Aetzbaryt erhaltenen gelben glänzenden Prismen:

0,521 Grm. bei 150—160° getrocknet, wobei die Farbe dunkler wurde, verloren 0,033 Grm. Wasser = 6,33 p.C.

0,397 Grm. verloren 0,025 Grm. = 6,30 p.C.

0,246 Grm. bei 150° getrocknet, verloren 0,016 Grm. Wasser = 6,50 p.C.; bei 160° änderte sich die bei 150°

dunkler gewordene Farbe nicht mehr, und es fand auch kein weiterer Verlust statt.

Diese Wassermengen liegen zwischen 2 Aeq. = 5,46 p.C. und 3 Aeq. = 7,98 p.C. und das Salz ist ein Gemenge von Krystallen mit verschiedenem Wassergehalt.

3) Das bei der Bereitung mit Aetzbaryt erhaltene Gemenge von hellgelben und dunkelgelben Krystallen:

0,760 Grm. die ich erst unter die Luftpumpe brachte, verloren dann bei 150—160°, wobei die Farbe bräunlichgelb wurde, 0,049 Grm. Wasser = 6,45 p.C.

0,417 Grm. verloren 0,028 Grm. = 6,71 p.C., welche Mengen also ebenfalls zwischen 2 und 3 Aeq. liegen und den unter 2) angeführten nahe kommen; auffallend ist es aber, dass alle diese Bestimmungen nicht mehr von einander abweichende Resultate geben, wie man von Gemengen erwarten sollte.

Aus diesen Wasserbestimmungen lässt sich also nur ersehen, dass der bromisatinsaure Baryt in Krystallen mit verschiedenem Wassergehalt besteht; das eine Mal jedenfalls mit 3 Aeq., ob aber das andere Mal mit 1 oder 2 Aeq., kann ich nicht entscheiden; da jedoch Erdmann bei dem chlorisatinsauren Baryt gefunden hat, dass seine hellgelben Nadeln 1 Aeq. Wasser, die goldgelben Blätter dagegen 3 Atome Wasser enthalten, so lässt sich wohl annehmen, dass der bromisatinsaure Baryt ebenfalls mit 3 Aeq. und mit 1 Aeq. Wasser krystallisirt, dann bleibt aber noch die Differenz, dass von meinen Salzen gerade das unter 1) aufgeführte hellgelbe Salz 3 At. Wasser enthält.

Ich schalte hier zugleich mit ein, dass es mir scheint, als ob überhaupt der grösste Theil der aus dem Bromisatin hervorgehenden Verbindungen schwieriger gut krystallisirt zu bekommen ist, als die entsprechenden Verbindungen des Isatins und Chlorisatins.

Die Analyse des bromisatinsauren Baryt ergab folgende Resultate:

0,488 Grm. der bei 150° getrockneten glänzenden Prismen, behandelte ich unter Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, goss durch ein Filter ab und zog das ausgeschie-

dene Bromisatin mit kochendem Alkohol aus; ich erhielt 0,179 Grm. schwefels. Baryt = 24,08 p.C. Baryt.

0,372 Grm. mit chlorfreiem Kalk verbrannt, die Masse in verdünnter Salpetersäure gelöst, von der Kohle abfiltrirt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, ergaben 0,231 Grm. Bromsilber. = 26,42 p. C. Brom.

0,468 Grm. mit chromsauren Bleioxyd unter Vorlegen von blanken Kupferdrehspähnen verbrannt, lieferten 0,528 Grm. Kohlensäure und 0,072 Grm. Wasser.

0,322 Grm. wurden mit Natronkalk verbrannt, das Gas in Salzsäure aufgenommen, durch ein befeuchtetes Filter filtrirt und die Flüssigkeit mit Platinchlorid behandelt; es blieben 0,233 Grm. Ammonium-Platinchlorid = 4,53 p.C. Stickstoff.

Die Zusammensetzung des wasserfreien Salzes ist demnach:

			Berechnet.	Gefunden.
C_{16}	=	96	30,82	30,77
H_5	=	5	1,61	1,71
Br	=	80	25,69	26,42
N	=	14	4,49	4,53
O_5	=	40	12,84	12,49
BaO	=	76,5	24,56	24,08
		311,5	100,00	100,00

Bromisatinsaures Kali.

Wenn die bei der Bromisatinsäure erwähnte Lösung des bromisatinsauren Kali concentrirt ist, so erstarrt sie beim Abdampfen zu einem Brei von bräunlich-gelben glänzenden Krystallen; man drückt diese zwischen Papier aus, lässt das anhängende Kali kohlensauer werden und trennt dann mit heissem Alkohol. Da aber das Aufnehmen von Kohlensäure und das Trocknen sehr langsam vor sich geht, so thut man besser bei der Bereitung des Kalisalzes wie beim Barytsalz angegeben zu verfahren. Man übergiesst das Bromisatin mit hinreichend Wasser, erwärmt und versetzt nur so lange mit Kalilauge bis Alles gelöst ist und die Flüssigkeit eben alkalisch reagirt; nach dem Erkalten leitet man Kohlensäure in die Lösung bis die alkalische Reaction fast verschwunden, dampft auf dem Wasserbade zuletzt unter Umrühren zur Trockne ein, endlich zieht man das bromisatin-

saure Kali mit siedendem Wasser aus und trennt durch Filtriren.

Ich erhielt das bromisatinsaure Kali aus seiner heissen alkoholischen concentrirten Lösung in gut bedeckten Gefässen als krystallinische hellgelbe, blumenkohlartige Massen, die wohl einzelne Nadeln zeigten, ohne aber deutlich ausgebildete Formen wahrnehmen zu lassen. Lässt man die alkoholische Lösung des Salzes in einer hohen Schicht freiwillig verdunsten, so bekömmt man etwas dunkler gelbe baumartige Verästelungen. Durch Zusammenbringen einer concentrirten Lösung des Salzes mit einem Gemenge von absolutem Alkohol und Aether bekam ich erst beim freiwilligen Verdunsten einen hellgelben krystallinischen Absatz, welcher sich unter dem Mikroskop als gelbe vierseitige Nadeln erwies.

Das bromisatinsaure Kali löst sich leicht in Wasser mit gelbbrauner Farbe; in Alkohol löst es sich etwas schwerer und die heisse concentrirte Lösung hat eine rothbraune Farbe. Erhitzt man das Salz, so zersetzt es sich schnell, bläht sich auf und lässt Bromkalium und viel Kohle zurück. Sein Geschmack ist sehr bitter.

Zur Analyse habe ich die hellgelben, blumenkohlartigen, aus der alkoholischen Lösung erhaltenen Massen verwendet. Bei 150—155° getrocknet, veränderte das Salz seine Farbe nicht und der Verlust betrug noch weit unter der aus 1 Aeq. Wasser berechneten Menge; es ist desshalb anzunehmen, dass dieses aus der alkoholischen Lösung erhaltene Salz kein Krystallwasser enthält.

0,512 Grm. bei 100° getrocknet und mit Salzsäure in der Wärme behandelt, ergaben 0,138 Grm. Chlorkalium = 17,03 p.C. Kali, welches aber noch etwas Kohle enthielt. Die Formel $C_{16}H_5BrNO_5,HO$ würde 16,70 p.C. erfordern. — Ich beschränkte mich hier und bei den folgenden Salzen auf die Bestimmung der Basen; indem ich einestheils die Zusammensetzung der Säure durch die Analyse des Barytsalzes dargethan habe, anderntheils weil die bromisatinsauren Salze den schon bekannten chlorisatinsauren in ihrer Zusammensetzung gleich sind.

(Schluss folgt.)

XVIII.
Notizen.

1) Conservirung des Holzes durch Kupfer- und Eisenvitriol.

Payen hat durch General Morin Holz von einem sehr gut conservirten Rade erhalten, das in einer Kupfermine zu San-Domingo in Portugal zum Schöpfen der Grubenwässer benutzt wurde und dessen Construction auf ein Alter von mehr als 1400 Jahren zurückweist. (Compt. rend. t. **58**, p. 1033.)

Späne dieses Holzes waren braun gefärbt und verloren bei 100° 0,1426 Wasser, was der hygroskopischen Feuchtigkeit von normalem Holz entspricht Sie gaben 8,83 p.C. Asche, die 2,581 Eisenoxyd und 0,33 Kupferoxyd enthielt. Diese letztere Zahl entspricht 1,0368 krystallisirtem Kupfervitriol; da nun die scheinbare Dichte des getrockneten Holzes = 0,406 war, so enthielt demnach ein Kubikmeter 406. 1,0368 = 4,109 Kilo Kupfervitriol, d. i. fast genau die Menge 5—6 Kilo, wie sie sich als nützlich(?) während 15 Jahren bei Imprägnation von Eisenbahnschwellen, Telegraphenstangen herausgestellt hat.

Die in dem getrockneten Holze ferner enthaltenen 2,581 Eisenoxyd machen für 1 Kubikmeter 12,701 Kilo dieses Oxyds, welches offenbar mit zu dieser auffallenden Conservirung beigetragen hat.

Die äusserste Schicht gab nach dem Trocknen und Verbrennen 21,7 p.C. einer rothbraunen Asche, die 10,4 Eisenoxyd und 0,6 Kupferoxyd enthielt.

Ein Span während 26 Stunden in kaltes Wasser gelegt machte dieses sauer und gab an dasselbe die Sulfate von Eisen und Kupfer ab. Die wässrige Lösung trübt sich bei Erhitzung gegen 80° und giebt nach dem Kochen einen rothgelben Niederschlag von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd, im Filtrat ist Eisenoxyd und Kupferoxyd enthalten.

Um alle löslichen eisenhaltigen Verbindungen auszuziehen, wurde das Holz so lange mit warmem Wasser ge-

waschen, bis das Waschwasser weder Säure noch Metallverbindungen enthielt; dann wurde die Hälfte des Holzes mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. Säure 10 Vol. Wasser) in der Kälte behandelt, wodurch eine Menge Eisenoxyd ausgezogen werden konnte. Die andere Hälfte des gewaschenen und getrockneten Spans wurde verbrannt; die Asche behielt die Form des Stücks bei, betrug 3,4 p.C. und bestand hauptsächlich aus Eisenoxyd, enthielt aber kein Kupferoxyd mehr. Durch das anhaltende Waschen mit Wasser konnte also alles schwefelsaure Kupfer ausgezogen werden, während das basische Eisenoxydsulfat mit der Holzfaser verbunden blieb. Das Holz hatte also in fortwährender Berührung mit den sauren metallhaltigen Grubenwässern nicht nur bedeutende Mengen Metallsalz aufgenommen, sondern auch einen Theil davon in den unlöslichen Zustand, wie basisches Eisenoxydsulfat, übergeführt. Diese ausserordentlich lange Conservirung ist ohne Zweifel auch dem Umstande mit zuzuschreiben, dass das Holz fortwährend der Einwirkung dieser Salze oder der Feuchtigkeit ausgesetzt war; jedenfalls würde es beim Liegen an der Luft, wo Trockne und Feuchtigkeit abwechseln, nicht so lange conservirt geblieben sein.

Der Verf. erinnert dabei an ähnliche Beobachtungen in andern Bergwerken. So schreibt schon 1719 Pallas, dass man das Holz in den Erzgruben dadurch conservirt, dass man es mit Eisenvitriol tränkt und dann durch Eintauchen in Kalkwasser den Vitriol zersetzt. Das Holzwerk in den Salzbergwerken zu Hallein bei Salzburg zeigt gleichfalls eine solche ausserordentliche Dauerhaftigkeit, es mag wohl schon vor Anfang unserer christlichen Zeitrechnung in den dortigen Gängen eingesetzt worden sein.

Hierzu bemerkt Morin (Compt. rend. t. **58**, p. 1035), dass er mehrere solche in den Gruben von San Domingo gefundene Räder an die Luft gelegt, also der abwechselnden Einwirkung von Trockne und Feuchtigkeit ausgesetzt habe, und dass sie dadurch rasch total zerstört worden seien.

---

2) Pyocyanin und Pyoxanthose, die Farbstoffe des blauen Eiters.

Von Fordos.

(Compt. rend. t. 56, p. 1128.)

Seit meiner ersten Mittheilung über das Pyocyanin (dies. Journ. 85, 249) habe ich Gelegenheit gehabt grössere Mengen blauen Eiters zu erhalten und daraus einige Centigramme Pyocyanin darzustellen sowie einen gelben Farbstoff darin aufzufinden, den ich Pyoxanthose nennen will und über welchen ich bereits 1860 der Societé d'Émulation pour les sciences pharmaceutiques Bericht erstattet.

Im Nachfolgenden werde ich zunächst eine einfachere Methode beschreiben zur Gewinnung dieser beiden Stoffe. Man entzieht die Farbstoffe den Verbandleinen zunächst durch Wasser und schüttelt dieses dann mit Chloroform, welches die Farbstoffe und die fettartigen Materien auflöst. Nachdem man das Chloroform mittelst eines Scheidetrichters getrennt hat, filtrirt man es und schüttelt es mit Wasser, dem etwas Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt ist, worin sich das Pyocyanin mit rother Farbe löst, während die gelbe Pyoxanthose und die Fette in Chloroform gelöst bleiben. (A) Auch diese beiden Flüssigkeitsschichten werden getrennt; die rothe saure wässrige Lösung des mit der Säure verbundenen Pyocyanins wird mit kohlensaurem Baryt gesättigt, wodurch sie blau wird, filtrirt und aufs Neue mit Chloroform geschüttelt. Die abgehobene blaugefärbte Lösung in Chloroform giebt nach dem Filtriren und freiwilligem Verdunsten des Chloroforms krystallisirtes Pyocyanin, welches aber öfters noch durch ein wenig gelbe Substanz verunreinigt ist, von welcher man es durch Behandeln mit Aether befreit, in welchem das Pyocyanin sehr wenig löslich ist.

Das *Pyocyanin* bildet zu Kreuzen, Rosetten, Büscheln, vereinigte blaue Prismen und erleidet sowohl in krystallisirter Form als auch in Lösung in Chloroform mit der Zeit bemerkliche Veränderungen. So sind seit 3 Jahren aufbewahrte Krystalle unter Beibehaltung ihrer Form grün oder gelblichgrün geworden und gaben an Aether eine gelbe Sub-

stanz ab, während das unveränderte blaue Pyocyanin zurückbleibt. Diese gelbe Substanz, welche in mikroskopischen Krystallen beim Verdunsten des Aethers sich abscheidet, ist die von mir Pyoxanthose genannte Materie.

Auch eine blaue Lösung von Pyocyanin in Chloroform wird mit der Zeit grünlich und giebt durch Schütteln mit angesäuertem Wasser das unveränderte Pyocyanin an dieses ab, während im Chloroform die Pyoxanthose mit gelber Farbe gelöst bleibt.

Dagegen ist das Pyocyanin in Verbindung mit einer Säure beständiger; die rothen Krystalle des salzsauren Pyocyanins haben sich seit 3 Jahren nicht verändert.

Die *Pyoxanthose* begleitet das Pyocyanin in den blauen Eitern, ich nannte es früher Pyoxanthin, habe aber nun den Namen Pyoxanthose gewählt, weil es nicht die Rolle einer Base spielt. Zu seiner Darstellung destillire ich das oben erwähnte gelb gefärbte Chloroform (A) mit Wasser, filtrire von dem schwach gelb gefärbten wässrigen Destillationsrückstand die fettartigen Stoffe ab und ziehe durch Schütteln mit Chloroform die Pyoxanthose daraus aus. Nach dem Abheben desselben vom Wasser, Filtriren und Verdunstenlassen bleibt der gelbe Stoff zurück, selten aber im krystallisirten Zustand. Die Pyoxanthose bildet nadelförmige auf die verschiedenste Art gruppirte Krystalle und ist wenig löslich im Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzin; die letzteren vier Stoffe entziehen dieselben einer wässrigen Lösung und können desshalb zu seiner Abscheidung gebraucht werden. In Berührung mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure wird die Pyoxanthose roth, mit Kali oder Ammoniak violet. Sie unterscheidet sich durch ihre chemischen Eigenschaften ganz gut von dem gelben Gallenfarbstoff.

Das Zusammenvorkommen beider Farbstoffe in blauem Eiter erklärt die blaue und grüne Färbung der Verbandleinen genügend. Das Erscheinen von Pyocyanin in dem Eiter scheint im Allgemeinen ein günstiger Umstand zu sein, wenigstens wenn es in grösserer Menge sich im Eiter findet. Die Fälle von blauer Eiterung, welche ich zu beobachten

Gelegenheit fand, hatten alle einen günstigen Ausgang, obwohl es zum Theil sehr schwere Fälle waren.

In meiner ersten Abhandlung (a. a. O.) habe ich schon angeführt, dass das Pyocyanin verschieden ist von den blauen Stoffen, welche man im Urin, im Blut und in der Galle gefunden hat, dagegen scheint es Ursache der blauen Färbung zu sein, welche die in Folge von Vesicatoren abgesonderte seröse Flüssigkeit bisweilen der Wäsche ertheilt; auch mehrere blauen Schweisse mögen demselben ihre Farbe verdanken. In grüngefärbten Cadavern habe ich es aber nicht gefunden.

---

3) Wirkung der Salpetersäure auf Cellulose.

Von Ch. Blondeau.

Compt. rend. t. 59, p. 963.

Früher war über die Wirkung der Salpetersäure auf Cellulose nur die Angabe von Braconnot bekannt, dass Baumwolle in Salpetersäuremonhydrat getaucht, sich schliesslich darin löst, aus welcher Lösung dann Wasser ein weisses Pulver, Xyloidin, fällt. Später stellte Pelouze dasselbe Xyloidin mittels Stärke neben einer zerfliesslichen nicht krystallisirten Säure und Oxalsäure dar, und da es wahrscheinlich war, dass sich bei der Cellulose ähnliche Producte bilden wie bei der Stärke, so nahm ich die Arbeit von Braconnot wieder auf.

Zuerst wird die Baumwolle in Berührung mit concentrirter Salpetersäure zu Salpetersäure-Baumwolle $C_{12}H_{10}O_{10}(NO_5)_2$, die sich bei längerem Verweilen in der Säure löst und sich dabei unter Wasseraufnahme in Xyloidin $C_{12}H_{10}O_{10}(2NO_5)+8HO$ umwandelt. Dieses zersetzt sich wieder bei weiterer Berührung mit Salpetersäure unter Freiwerden von Stickoxyd, welches an der Luft rothe Dämpfe bildet, es entseht Zuckersäure, $C_{12}H_{10}O_{16}$, wie folgende Gleichung zeigt:

$$C_{12}H_{10}O_{10}(NO_5)_2+8HO = C_{12}H_{10}O_{16}+2NO_2+8HO.$$

Die Zuckersäure endlich geht durch Salpetersäure in Oxalsäure über:

$$C_{12}H_{10}O_{16}+4NO_5=C_{12}H_6O_{24}+4NO_2+4HO.$$

Diess sind also dieselben Umwandlungen, wie Pelouze sie bei dem Stärkmehl beobachtet hat.

---

4) Ein krystallisirtes Hydrat des Phenylalkohols

erhielt F. C. Calvert (Journ. of the chem. society. Ser. 2 Vol. 3, p. 66) durch Vermischen von 4 Theilen Karbolsäure mit 1 Theil Wasser bei 4° C. Die Krystalle, sechsseitige rhombische Prismen, sind löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmelzen bei 16° und haben die Formel $C_{12}H_5O,2HO$. Da sie, gleich dem einfachen Hydrat neutral reagiren, so lag es nahe zu suchen, ob das letztere mit Recht als Säure wie es gewöhnlich geschieht, aufgefasst wird. Hierauf zielende Versuche, mit Kalilauge von verschiedenem specifischen Gewicht angestellt, zu der so lange Phenylhydrat gesetzt wurde, bis die Flüssigkeit sich in zwei Schichten sonderte, ergaben negative Resultate. Ebenso geht das Phenylhydrat mit Ammoniak, welches sehr davon absorbirt wird, keine Verbindung ein. Constante Bleiverbindungen der Karbolsäure fehlen und ausserdem zersetzt sie Alkalicarbonate nicht.

Es ist also die sogenannte Karbol- oder Phenylsäure eine neutrale Verbindung, und zwar das Hydrat eines Alkohols, dessen Bihydrat die obenbeschriebene Substanz ist. Dasselbe Bihydrat erhält man auch aus den zwischen 150°—200° übergehenden Theer-Oelen sowohl, wie aus reinem Phenylhydrat beim Mischen mit einer höchstconcentrirten Kalilösung in Gestalt einer weissen Krystallmasse, die nach dem Auspressen zwischen Fliesspapier nur eine geringe Menge Kali enthält.

---

5) Magnesiumlicht.

Herr Prof. Schrötter hat der Wiener Akademie eine vorläufige Mittheilung über eine Reihe von Versuchen gemacht, die er über die Natur des beim Verbrennen des Magnesiums erzeugten Lichtes angestellt hat. Schon im Laufe dieses Winters hatte derselbe das Magnesiumlicht

zur Darstellung der Fluorescenzerscheinungen angewendet, wozu es sich im hohen Grade eignet. Es war diess auch schon im Voraus zu erwarten, da es sich in der Photographie so wirksam zeigte, was jedenfalls auf eine grosse Menge darin enthaltener ultravioleter, d. i. chemisch wirkender Strahlen, schliessen lässt.

Diess wird auch durch alle anderen Wirkungen des Magnesiumlichtes vollkommen bestätigt. So hat sich aus den in dieser Richtung angestellten Versuchen, zu welchen ein Apparat aus Linsen und Prisma von Bergkrystall diente ergeben, dass das ultraviolete Spectrum dieses Lichtes mindestens sechsmal so breit ist, als das gewöhnliche von dem Violet und Roth begrenzte. Bei diesem Versuche wurde krystallisirtes Baryumplatincyanür, das als feines Pulver auf einen Papierstreifen, mittelst etwas Gummi angerieben, aufgetragen war, als fluorescirende Substanz angewendet, das sich hierbei als sehr empfindlich erwies.

Trockenes Silberchlorid färbt sich, vom Magnesiumlichte bestrahlt, schon nach wenigen Secunden dunkelbau.

Hält man brennenden Magnesiumdraht nur durch wenige Secunden nahe an einen mit Chlorgas und Wasserstoffgas nach gleichen Volumen gefüllten Cylinder aus weissem Glase so bemerkt man sogleich an der der Flamme zunächst liegenden Stelle die Nebel des sich bildenden Hydrochlors. Verstärkt man die Wirkung noch durch einen zweiten brennenden Magnesiumdraht, so explodirt das Gasgemenge schon nach wenigen Secunden durch die Wirkung der chemischen Strahlen. Auf diese Weise lässt sich dieser schöne Versuch in den Vorlesungen leicht anstellen, während er gewöhnlich unterbleibt, da die Anwendung des Sonnenlichtes hierzu selten thunlich, oder wenigstens zu umständlich ist.

Körper, die durch Bestrahlung für einige Zeit selbst leuchtend werden, und hierzu eine Einwirkung des Sonnenlichtes (Insolation) von 5—10 Minuten bedürfen, erhalten, vom Magnesiumlichte bestrahlt, das Maximum ihrer Leuchtkraft in wenigen Secunden.

Mehrere Versuche, eine photographische Abbildung dieser durch das angegebene Verfahren stark leuchtend gewordenen Lichtsauger zu erhalten, blieben erfolglos, obwohl

das verwendete Collodium sehr empfindlich und die Linse der Camera aus Bergkrystall verfertigt war, auch die Expositionszeit bis zu 10 Minuten verlängert wurde. Dieser Versuch zeigt, dass die chemischen Strahlen, welche das Leuchtendwerden der Lichtsauger bewirken, indem sie diese Arbeit verrichten, in reine Lichtstrahlen umgewandelt werden, d. h. dass die Lichtsauger nichts anderes sind als fluorescirende Körper, die länger fortleuchten als die chemischen Strahlen auf sie wirken, während die gewöhnlichen fluorescirenden Körper zu leuchten aufhören, sobald sie nicht mehr der Einwirkung der chemischen Strahlen ausgesetzt sind. Erstere sind also das Analogon der nachklingenden Körper, wie z. B. einer angeschlagenen Glocke, letztere das derjenigen Körper, die nur so lange klingen, als die den Schall erregende Ursache auf sie wirkt, wie diess bei einer Luftsäule der Fall ist.

Versuche die Lichtsauger durch die Einwirkung der dunkeln chemischen Strahlen allein leuchtend zu machen, gaben bisher kein entscheidendes Resultat, was wohl nur in Nebenumständen, die noch nicht beseitigt werden konnten, seinen Grund hat. Jedenfalls deuteten diese Versuche aber darauf hin, dass die Lichtsauger auf diesem Wege leuchtend gemacht werden können, wie diess auch der Natur der Sache entsprechend ist.

---

6) Ein neues Mineral

aus den Botallackbergwerken in Cornwall beschreibt A. K. Church (Journ. of the chemic. soc. Ser. 2 vol. 3, p. 77). Es kommt in dünnen Krusten von blauer Farbe vor, ist unlöslich im Wasser, aber löslich im verdünnten Säuren und Ammoniak, Härte 3. Spec. Gew. ungefähr 3,5. Zusammensetzung $\mathrm{\bar{C}uCl_2, 4\bar{C}uH_2\bar{O}_2 4\,aq}$.

Es steht also dem Atakamit sehr nahe, da dieser die Zusammensetzung $\mathrm{\bar{C}uCl_2, 3\bar{C}uH_2\bar{O}_2, aq}$. hat.

XIX.

Ueber einige Oxydationsproducte der Fette.

Von

A. E. Arppe.

(Im Auszuge aus Bd. 8 der Acta Societatis Scientiarum Fennicae. Helsingfors 1864.)

Das Studium der bis jetzt über die Oxydationsproducte der Fette bekannt gewordenen Arbeiten zeigt, dass zwar sehr viel vereinzelte Thatsachen, aber nur wenige grössere Arbeiten über diesen Gegenstand veröffentlicht sind, dass aber auch andererseits der Behandlung desselben sich mehrere nicht unbedeutende Schwierigkeiten in den Weg stellen. Eine der neuesten Arbeiten ist die von Wirz (Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. **104**, S. 257) aber trotz aller darauf verwandten Mühe hat der Verf. doch nur in den wenigsten Fällen reine Körper untersucht, wie eine genauere Prüfung sogleich zeigt.

Da Hoffnung vorhanden war, dass bei Anwendung einer rationelleren Trennungsmethode als die von Wirz angewandte durch partielle Fällung sich bessere Resultate würden erzielen lassen, so nahm ich eine schon früher begonnene Arbeit darüber wieder auf und ging dabei von dem verschiedenen Verhalten der Substanzen zu Wasser und Aether aus.

Von den Säuren sind nämlich die Sebacinsäure und Azelainsäure in Wasser schwer, in Aether leicht-löslich, die Korksäure in beiden schwer, die Adipinsäure in beiden leicht löslich und die Bernsteinsäure endlich leicht in Wasser und schwer in Aether löslich. Besonders tritt diess Verhalten noch hervor, wenn man die Substanz vorher schmilzt und dann gepulvert verarbeitet. Die Oxydationsproducte zerfallen in flüchtige und flüssige, deren Siedepunkte unter 300° liegen, von der Formel $C_nH_nO_4$, und in feste und krystallisirende von der Zusammensetzung $C_nH_{n-2}O_8$, zu welchen letzteren, den eigentlichen Gegenstand dieser Untersuchung bildend, die Sebacinsäure, Azelainsäure, Suberinsäure, Pimelinsäure, Adipinsäure, Lipinsäure, Bernsteinsäure

und Oxalsäure gehören. Neben diesen Substanzen tritt noch ein aus mehreren Nitroverbindungen, hauptsächlich aber aus Nitrocaprylsäure $C_{16}H_{15}(NO_4)O_4$ bestehender öliger Körper auf, welcher theils gelöst ist, theils auf der stark sauren Lösung schwimmt und der Reindarstellung der festen Säuren sehr im Weg steht. Eine andere syrupartige Säure, welche in der Lösung sich findet, scheint weniger ein Oxydationsproduct der fetten Säuren, als der mit diesen verbundenen Fettbase zu sein.

Verdampft man die durch Behandeln der Fette mit Salpetersäure erhaltene saure Lösung, so scheiden sich zuerst Suberinsäure und Azelainsäure oder Sebacinsäure, und darauf Adipinsäure und Bernsteinsäure, sämmtlich in warzigen Krystallen, ab. Aus den geschmolzenen und gepulverten Krystallmassen lassen sich dann, nachdem durch Behandeln mit Wasser der darin lösliche Theil entfernt worden ist, mit kaltem Aether zuerst die ölige Nitrosäure und dann die festen Fettsäuren ausziehen, welche um so löslicher sind, je höher ihr Atomgewicht ist. Durch öfteres Wiederholen dieses Auflösens und Eindampfens gelangt man endlich dazu, reine Säuren von constanten Eigenschaften zu erhalten.

Da die zur Reihe $C_nH_{n-2}O_8$ gehörigen Säuren bisher stets in körnigem Zustande untersucht wurden, so hat man sie nie rein erhalten, sondern stets in Gemengen. Schmilzt man nämlich solche körnige Krystallisationen und zieht sie mehrmals mit wenig Aether aus, so zerlegen sie sich in deutliche Krystalle, und ein Gemisch zweier reiner krystallisirter Säuren giebt, bei richtigem Verhältniss, körnige Massen. Ausserdem hält sich der Schmelzpunkt solcher körniger Krystallisationen beim Umkrystallisiren nicht constant.

Der Uebersicht wegen folgen hier die beiden Reihen $C_nH_nO_4$ und $C_nH_{n-2}O_8$, denen jene Zersetzungsproducte angehören, vollständig; verbunden sind dieselben durch die Nitrocaprylsäure.

$C_nH_nO_4$.		$C_nH_{n-2}O_8$.	
Essigsäure	n = 4	Oxalsäure	n = 4
Propionsäure	n = 6	Malonsäure	n = 6
Buttersäure	n = 8	Succinsäure	n = 8
Valeriansäure	n = 10	Pyrotartersäure (Lipinsäure)	n = 10
Capronsäure	n = 12	Adipinsäure	n = 12
Oenanthylsäure	n = 14	Pimelinsäure	n = 14
Caprylsäure	n = 16	Suberinsäure	n = 16
Pelargonsäure	n = 18	Azelainsäure	n = 18
Caprinsäure	n = 20	Sebacinsäure	n = 20

Nitrocaprylsäure $C_{16}H_{15}(NO_4)O_4$.

Betreffs der angeblich bei der Oxydation der Stearinsäure sich bildenden Margarinsäure hat Heintz die Verwechslung derselben mit einer etwas verunreinigten Stearinsäure nachgewiesen, ähnlich verhält es sich wahrscheinlich auch mit der aus *roher* Oelsäure von Bromeis dargestellten Margarinsäure.

Von den Fetten wurden folgende auf ihre Oxydationsproducte untersucht: 1) Bienenwachs, Wallrath, Stearinsäure, Muskatbutter; 2) Rohe Oelsäure, mit viel Palmitin und Stearinsäure, Baumöl, Mandelöl, Lorbeer- und Crotonöl; 3) Ricinusöl; 4) Leinöl. In diesen finden sich bekanntlich Säuren von den Formeln:

1) $C_nH_nO_4$, 2) $C_nH_{n-2}O_4$, 3) $C_nH_{n-2}O_6$, 4) $C_nH_{n-4}O_4$.

Trotz der grossen Uebereinstimmung in den Reactionen und den Producten, treten doch gewisse Verschiedenheiten dabei je nach dem verwendeten Material auf. So kommt die heftige Reaction von concentrirter Salpetersäure auf Oelsäure nur denjenigen Fettsäuren zu, bei welchen die Zahl der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome eine ungleiche ist, und die Zersetzung derselben ist sehr rasch beendet. Die Säuren der Reihe $C_nH_nO_4$ lieferten als höchstes Oxydationsproduct die Sebacinsäure, alle übrigen fetten Säuren aber die Azelainsäure, da aber die Sebacinsäure durch Kochen mit Salpetersäure in Adipinsäure und Bernsteinsäure zerlegt wird, und die Säuren $C_nH_nO_4$ nur schwierig von Salpetersäure angegriffen werden, so kann die Sebacinsäure nur in verhältnissmässig geringer Menge, stets begleitet von etwas

Adipinsäure (Oxypyrolsäure) erhalten werden. Ursprüngliche Oxydationsproducte sind unter den krystallisirenden Säuren wohl nur die drei höchsten, die Sebacin-, Azelain- und Suberinsäure, von denen die erste aus der Reihe $C_nH_nO_4$, die zweite aus den übrigen und die dritte aus sämmtlichen Reihen sich bildet.

I. Sebacinsäure.

Dargestellt wird die Säure durch wiederholtes längeres Kochen von 2 Pfund Wallrath mit der gleichen Gewichtsmenge nicht zu starker Salpetersäure (spec. Gew. unter 1,2), unter häufiger Erneuerung der letzteren, so lange als der Wallrath beim Erkalten noch fest wird. Aus den Destillaten der sauren Lösungen der Oxydationsproducte scheidet sich nach dem Abdampfen eine körnige Krystallisation ab, welche man durch Umkrystallisiren aus Wasser von dem anhängenden Oel befreit, und sie trocknet, schmilzt und gepulvert mit der doppelten Menge Aether übergiesst. Nach einiger Zeit ersetzt man den decantirten Aether durch frischen, bis sich nichts mehr darin löst, und krystallisirt den Rückstand aus Korksäure bestehend, ebenso wie die nach dem Abdampfen der Aetherauszüge bleibenden Rückstände aus Wasser um, nachdem man mittelst einer Pipette den öligen Körper entfernt. Die Schmelzpunkte der pulvrigen und körnigen Körper liegen zwischen 90—140° und zwar um so niedriger, je löslicher die Substanz in Aether ist. Durch weiteres, mehrmaliges Schmelzen, Pulvern und Behandeln mit Aether, gelingt es schliesslich, aus den mittleren Krystallisationen eine in Aether leichter lösliche Säure, Sebacinsäure, in glänzenden Krystallblättern zu isoliren. Die Korksäure bleibt fast gänzlich ungelöst.

Auch die Oxydationsproducte des Bienenwachses und der Stearinsäure enthalten Sebacinsäure, Korksäure, und, wenn die Stearinsäure Oelsäure enthielt, auch Azelainsäure.

Wegen der geringen Löslichkeit der Sebacinsäure in Wasser kann man dieselbe auch aus der zuerst erhaltenen körnigen Krystallisation erhalten, indem man dieselbe in so viel Wasser auflöst, dass sich erst bei längerem Stehen und nach völligem Erkalten ein Niederschlag bilden kann, der

dann eben aus Sebacinsäure besteht. Die so erhaltene Menge ist nicht ganz unbedeutend, d. h. sie beträgt einige Gramme auf ein Pfund Wallrath.

Die so erhaltene Säure schmilzt bei 127—128° und hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_8$:

		Berechnet.	Gefunden.	
C_{20} =	120	59,41	58,72	59,26
H_{18} =	18	8,91	9,00	8,92
O_8 =	64	31,68	32,28	31,82
	202	100,00	100,00	100,00

Das Silbersalz $C_{20}H_{16}Ag_2O_8$, welches einen harzigen, durch Reiben stark elektrisch werdenden Körper darstellt, enthält:

	Berechnet.	Gefunden.	
C_{20}	= 28,85	29,06	
H_{16}	= 3,85	3,96	
O_8	= 15,38	15,06	
Ag_2	= 51,92	51,92	51,74

II. Azelainsäure.

Dieselbe ist schon von Laurent, Bromeis, Wirz und Buckton unter verschiedenen Namen beschrieben worden. Da die Säure bis jetzt nur aus Oelsäure, Baumöl, Mandelöl, Leinöl u. s. w. erhalten worden ist, so ist die Annahme gerechtfertigt, dass sie überhaupt nur aus den nicht zur Reihe $C_nH_nO_4$ gehörigen Fettsäuren sich bilden kann.

Am Besten bereitet man die Azelainsäure folgendermaassen. In eine geräumige Retorte bringt man ein bis zwei Pfund Ricinusöl mit etwas Salpetersäure von 1,2—1,3 spec. Gew. und erhitzt gelinde, bis das starke Schäumen nachgelassen, setzt darauf nach und nach noch so viel Salpetersäure zu, bis ihre Menge doppelt so gross als die des Ricinusöls ist, und kocht einen Tag lang, worauf nach Entfernung des öligen Körpers neue Säure zugesetzt und noch weitere 12 Stunden gekocht wird. Umgekehrt kann man auch in die in der Retorte befindliche Salpetersäure das Ricinusöl portionenweise eintragen. Neben der Azelainsäure bilden sich noch dabei der ölige Nitrokörper, den man mittelst eines Scheidetrichters entfernt und sodann in ziemlich bedeutender Menge ein flüchtiges Oel (Oenanthylsäure nach Tilley).

Nachdem durch Eindampfen unter wiederholtem Wasser-

zusatz die Salpetersäure verjagt ist, erhält man eine klare gelbliche Lösung, welche endlich zu einer weissen körnigen Masse erstarrt. Durch Waschen mit Wasser entfernt man daraus die löslicheren Säuren, trocknet die Masse, schmilzt sie und setzt zu dem Pulver das doppelte Volum Aether, den man nach wiederholtem Umschütteln abgiesst und abdestillirt; den Rückstand löst man in warmem Wasser. Das vom Aether nicht gelöste Pulver wird von Neuem damit übergossen und der Auszug wie oben behandelt. Die ersten Portionen der wässrigen Lösungen scheiden noch ölige Tropfen ab und erstarren zu krystallinischen Massen, spätere ölfreie Portionen geben keine Krystalle, sondern blos körnige oder pulvrige Niederschläge, und die letzten Auszüge endlich geben wieder Krystalle. Das Auftreten des körnigen Pulvers zeigt an, dass alle Azelainsäure ausgezogen ist, und man kann alsdann die Extraction mit Aether unterbrechen, wenn man nicht zugleich die Korksäure, aus welcher die letzten Krystalle bestehen, mit verarbeiten will.

Durch Umkrystallisiren, erst aus Wasser, dann aus Aether, von der anhängenden Korksäure und dem öligen Körper befreit, stellt die Azelainsäure grosse blättrige oder nadelförmige Krystalle dar, welche bei 106° schmelzen und in kaltem Wasser schwer, leicht dagegen in heissem, ebenso wie in Aether und in Alkohol, löslich sind. Die Säure ist flüchtig, zersetzt sich aber beim Sublimiren theilweise, ihre Dämpfe wirken ähnlich, wenn auch schwächer, wie jene der Bernsteinsäure; sie verbrennt mit leuchtender Flamme ohne Rückstand. Trotzdem sie nur schwach sauer reagirt, treibt sie doch die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus. Sie hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{16}O_8$:

		Berechnet.	Gefunden.	
C_{18}	= 108	57,45	57,51	57,13
H_{16}	= 16	8,51	8,67	8,46
O_8	= 64	34,04	33,82	34,41
	188	100,00	100,00	100,00

Die Zusammensetzung des Silbersalzes ist:

		Berechnet.	Gefunden.	
C_{18}	= 108	26,87	27,35	27,28
H_{14}	= 14	3,48	3,46	3,56
O_8	= 64	15,92	15,64	15,40
Ag_2	= 216	53,73	53,55	53,76
	402	100,00	100,00	100,00

Dieselbe Zusammensetzung haben die Lepargylsäure von Wirz und die Anchoinsäure von Buckton, beide gleichfalls Oxydationsproducte der Fette.

Von den Salzen sind die der Alkalien und alkalischen Erden in Wasser löslich, die Metallsalze meist unlöslich; sie werden sämmtlich von Salpetersäure und Salzsäure zersetzt. Mit Chlorcalcium entsteht ein krystallinischer Niederschlag, Eisenchlorid giebt eine ziegelfarbige, Kupfervitriol eine blaugrüne Fällung, Chlorbaryum, mit verdünntem azelainsauren Ammoniak erhitzt, giebt eine Trübung.

Mit concentrirter Schwefelsäure schwärzt sich die Azelainsäure erst bei stärkerem Erhitzen, unter Entwickelung von schwefliger Säure, mit Braunstein und Schwefelsäure bildet sich unter Aufbrausen neben schwefliger Säure noch Ameisensäure. Mittelst der Phosphorchlorüre konnte die Säure nicht wasserfrei erhalten werden.

Azelainsaures Kali, $C_{18}H_{14}O_8Ka_2 + 4HO$, bildet sich in feinen weichen Nadeln aus einer neutralen Lösung der Säure in kohlensaurem Kali. Verwittert leicht und verliert bei 100° sein Waeser. Ein saures Salz scheint nicht zu existiren.

Azelainsaures Natron, $C_{18}H_{14}O_8Na_2 + 2HO$, bildet sich analog dem vorigen Salz in glasglänzenden durchsichtigen Blättern von unbestimmbarer Form.

Saures azelainsaures Natron, $C_{18}H_{14}O_8Na_2 + C_{18}H_{15}O_8Na$, entsteht bei Anwesenheit von überschüssiger Säure als eine körnig-krystallinische Salzmasse. Ein Doppelsalz von Kali und Natron scheint nicht zu existiren.

Azelainsaurer Baryt. Neutralisirt man eine warme Lösung der Säure mit concentrirter warmer Barytlösung, so erhält man einen körnig-krystallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_8Ba_2 + C_{18}H_{15}O_8Ba$, welcher beim Auswaschen mit heissem Wasser in das Salz $C_{18}H_{14}O_8Ba_2$ übergeht. Durch Kochen von Azelainsäure mit kohlensaurem Baryt entsteht die Verbindung $C_{18}H_{15}O_8Ba$ als ein schweres Pulver.

Azelainsaurer Strontian, $C_{18}H_{14}O_8Sr_2 + 4HO$, durch Auflösen von kohlensaurem Strontian in Azelainsäure erhalten, stellt ein schweres Pulver dar, welches sich in kochendem

Wasser löst. Verdampft man die Lösung im Exsiccator, so geht die Hälfte des gebundenen Wassers mit fort.

Azelainsaurer Kalk, $C_{18}H_{14}O_8Ca_2$, entsteht beim Kochen von Kalkhydrat mit Azelainsäure, oder durch Fällen von azelainsaurem Ammoniak mit Chlorcalcium. Feines krystallinisch-körniges Pulver, in heissem Wasser schwerer als in kaltem löslich.

Azelainsaure Magnesia, $C_{18}H_{14}O_8Mg_2 + 6HO$, wie die vorigen Salze zu erhalten, bildet krystallinische, seidenglänzende Krusten oder Warzen.

Azelainsaure Thonerde, $C_{18}H_{16}O_8 + Al_2O_3$ entsteht als ein weisser flockiger in Wasser unlöslicher Niederschlag durch Zersetzung des Ammoniaksalzes mit Alaunlösung.

Azelainsaures Zinkoxyd, $C_{18}H_{14}O_8Zn_2$, ist, ebenso wie

Azelainsaures Cadmiumoxyd, ein weisses Pulver.

Azelainsaures Manganoxydul, $C_{18}H_{14}O_8Mn_2 + 4HO$ stellt schwach hellrothe, deutlich krystallinische Blättchen dar.

Azelainsaures Kobaltoxydul. Erwärmt man ein Gemisch von azelainsaurem Ammoniak und Kobaltchlorür, so bildet sich ein schmutzig hellrother Niederschlag, der sich beim Erkalten wieder löst, bei der Temperatur der Siedehitze aber erst schön veilchenblau und endlich wieder blassroth und unlöslich in Wasser wird.

Azelainsaures Kupferoxyd, $C_{18}H_{14}O_8Cu_2$, entsteht als ein blaugrünes Pulver aus azelainsaurem Ammoniak und Kupfervitriol.

Azelainsaures Silberoxyd ist ein feines weisses Pulver, welches, ohne Zersetzung zu erleiden, ausgewaschen werden kann.

Azelainsaures Bleioxyd, $C_{18}H_{14}O_8Pb_2$, als ein weisses Pulver durch Einschütten von essigsaurem Bleioxyd in eine warme Lösung von Azelaisäure erhalten.

Azelainsaures Quecksilberoxyd entsteht aus Quecksilberchlorid,

Azelainsaures Quecksilberoxydul aus salpetersaurem Quecksilberoxydul durch azelainsaures Ammoniak. Beide sind weisse amorphe Niederschläge.

Azelainsaures Zinnoxydul. Harziger Niederschlag, aus

azelainsaurem Ammoniak und Zinnchlorürlösung entstehend, wird beim Erwärmen bald körnig.

Azelainsaures Wismuthoxyd ist ein weisser,
Azelainsaures Uranoxyd ein hellgelber,
Azelainsaures Eisenoxyd ein ziegelrother,
Azelainsaures Eisenoxydul ein weisser,
Azelainsaures Nickeloxydul ein apfelgrüner,
Azelainsaures Chromoxyd ein grünblauer Niederschlag.

Azelainsaures Ammoniumoxyd. Mit concentrirter Ammoniaklösung bildet krystallisirte Azelainsäure unter Erwärmen ein feines krystallinisches Pulver von saurer Reaction, welches in Alkohol schwer, in Wasser aber leicht löslich ist. Salzsäure scheidet aus der Lösung Azelainsäure ab, ebenso zersetzt sie sich beim Verdampfen, so dass man die Verbindung nicht durch Umkrystallisiren reinigen kann.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$C_{18}H_{15}O_8, NH_4.$$

Azelamid darzustellen gelang nicht.

Azelainsaurer Aethyläther. Leitet man Salzsäuregas in eine concentrirte alkoholische Lösung von Azelainsäure, so erhält man nach dem Verdampfen des überschüssigen Alkohols und der Salzsäure den Aether, der wasserfrei eine farblose klare ölige Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruch darstellt, leichter als Wasser ist und mit leuchtender Flamme ohne Rückstand verbrennt. Die Zusammensetzung ist $C_{26}H_{24}O_8$ oder $C_{18}H_{14}O_8, C_8H_{10}$.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{26} =	156	63,94	63,98
H_{24} =	24	9,84	9,89
O_8 =	64	26,22	26,13
	244	100,00	100,00

Azelainsaurer Methyläther. Analog dem vorigen zu erhalten. Eine gelbliche, sonst der vorigen Verbindung sehr ähnliche Flüssigkeit, von der Zusammensetzung $C_{22}H_{20}O_8$ oder $C_{18}H_{14}O_8, C_4H_6$.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{22} =	132	61,11	60,51
H_{20} =	20	9,26	9,29
O_8 =	64	29,63	30,20
	216	100,00	100,00

III. Suberinsäure (Korksäure).

Die Suberinsäure, als Oxydationsproduct der Oelsäure von Laurent aufgefunden, war bis jetzt noch nicht in reinem Zustande bekannt, d. h. die beigemengte Sebacinsäure, Azelainsäure und der ölige Nitrokörper konnten nicht daraus entfernt werden. Durch diese büsst sie nämlich ihr Vermögen zu krystallisiren ein, und nimmt einen viel niedrigeren Schmelzpunkt an, während die chemische Zusammensetzung wegen des ziemlich gleichen procentischen Gehalts der beigemengten Säuren fast unverändert bleiben muss. Dargestellt wird die Korksäure aus den bei der Bereitung der Sebacin- und Azelainsäure erhaltenen in Wasser schwer löslichen Oxydationsproducten durch Behandeln derselben mit Aether und Umkrystallisiren des Rückstandes aus wässriger Lösung. Sind die erhaltenen Krystalle, lange Nadeln oder Blätter darstellend, noch nicht ganz rein, so verlieren sie beim Trocknen ihren Glanz und werden spröde, durch fractionirte Behandlung der geschmolzenen Säure mit Aether kann man dieselbe aber ganz rein gewinnen.

Hierbei mag nochmals erwähnt werden, dass wie auch darüber angestellte Versuche beweisen, das Schmelzen der Säurengemische ein für das Gelingen der obigen Darstellungsweise ganz unerlässlicher Kunstgriff ist.

Die in zolllangen Nadeln oder tafelförmig auftretenden Krystalle scheinen zum hexagonalen System zu gehören, näher konnten dieselben jedoch nicht bestimmt werden.

Die Suberinsäure schmilzt bei 140°, zwischen 150° bis 160° sublimirt sie unter theilweiser Zersetzung.

Die Zusammensetzung der aus Ricinusöl gewonnenen Säure ist $C_{16}H_{14}O_8$:

		Berechnet.	Gefunden.	
C_{16}	= 96	55,17	55,27	55,11
H_{14}	= 14	8,04	8,09	7,94
O_8	= 64	36,79	36,84	36,95
	174	100,00	100,00	100,00

Suberinsaures Kali, $C_{16}H_{12}O_8Ka_2$, krystallisirt in durchsichtigen glasglänzenden Nadeln und Blättern. Ein saures Salz scheint nicht zu existiren.

Suberinsaures Natron, $C_{16}H_{12}O_8NaO + HO$, krystallisirt aus völlig neutraler Auflösung in warzenförmigen und dendritischen Aggregaten.

Saures suberinsaures Natron, $C_{16}H_{13}O_8Na$, bildet sich aus einer mit Suberinsäure übersättigten Lösung von kohlensaurem Natron.

Suberinsaurer Baryt, $C_{16}H_{12}O_8Ba_2$, entsteht aus suberinsaurem Ammoniak und Chlorbaryum als reichlicher, körnig-krystallinischer Niederschlag.

Suberinsaurer Strontian, $C_{16}H_{12}O_8Sr_2$, und

Suberinsaurer Kalk, $C_{16}H_{12}O_8Ca_2 + 2HO$, entstehen analog dem vorhergehenden Salz.

Suberinsaure Magnesia, $C_{16}H_{12}O_8Mg_2 + 6HO$. Frisch bereitetes feuchtes Magnesiahydrat wird von der Suberinsäure bis zur neutralen Reaction aufgenommen. Das beim Verdampfen in warzigen Krystallaggregaten sich ausscheidende Salz ist eben so löslich in kaltem wie in heissem Wasser, und unlöslich in Alkohol.

Suberinsaure Thonerde fällt als ein weisses amorphes Pulver durch suberinsaures Ammoniak aus Alaunlösung nieder.

Suberinsaures Zinkoxyd, $C_{16}H_{12}O_8Zn_2$, aus suberinsaurem Ammoniak und Zinkvitriol als weisser feinkörniger Niederschlag erhalten.

Suberinsaures Manganoxydul, $C_{16}H_{12}O_8Mn_2 + 6HO$ scheidet sich in krystallinischen hellrothen Flittern langsam aus einem Gemisch von suberinsaurem Ammoniak und schwefelsaurem Manganoxydul ab. Durch Einkochen der Mutterlauge dieses Salzes erhält man ein schweres krystallinisches Pulver, welches wasserfrei ist und die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_8Mn_2$ hat.

Suberinsaures Nickeloxydul. Aus einer Lösung von Nickeloxydulhydrat in Suberinsäure scheidet Alkohol das Salz als einen flockigen Niederschlag ab.

Suberinsaures Kupferoxyd, $C_{16}H_{12}O_8Cu_2 + 2HO$. Suberinsaures Ammoniak giebt mit Kupfervitriol einen grasgrünen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen blaugrün wird und fast unlöslich in Wasser ist.

Suberinsaures Silberoxyd, $C_{16}H_{12}O_8Ag_2$, entsteht aus salpetersaurem Silberoxyd und suberinsaurem Ammoniak als ein weisser pulverförmiger Niederschlag, der feucht am Licht geschwärzt, und nach dem Trocknen durch Reiben stark elektrisch wird.

Suberinsaures Bleioxyd, $C_{16}H_{12}O_8Pb_2$. Essigsaures Bleioxyd, mit Essigsäure angesäuert und mit suberinsaurem Ammoniak versetzt, giebt einen weissen kryptokrystallinischen Niederschlag, der bis zu 160° erhitzt werden kann, ohne Zersetzung zu erleiden. Kocht man denselben mit Ammoniakflüssigkeit, so entsteht ein feines weisses Pulver, welches beim Verbrennen unter Reduction des Bleioxyds verglimmt und wie Zunder fortbrennt. Es enthielt 76,86 p.C. Blei, wogegen die Verbindung $C_{16}H_{12}O_8Pb_2 + 4PbO$ nur 75,26 p.C. erfordert.

Suberinsaures Ammoniumoxyd. Brandes beschreibt ein Salz, welches in weissen, seideglänzenden, feinen, vierseitigen, büschelförmig angeordneten Krystallen auftreten soll. Durch Sättigen der reinen Säure mit Ammoniak erhält man bei langsamen Verdunsten, glasglänzende quadratische ziemlich grosse Tafeln, die äusserlich leicht etwas verwittern, leicht in Wasser, viel schwieriger in Alkohol löslich sind und bis 100° ohne merklichen Gewichtsverlust erhitzt werden können. Bei 120° schmilzt es, noch höher erhitzt, zersetzt es sich unter Entwickelung von Ammoniak- und Wasserdämpfen, bis bei 170° die ersteren verschwinden. Die geschmolzene Masse erstarrt krystallinisch, ist etwas bräunlich gefärbt, und giebt beim Umkrystallisiren aus Wasser feine Krystalle, welche schwach sauer schmecken und Lakmus röthen. Diese Substanz, wahrscheinlich mit der Gerhardt'schen *Suberaminsäure* identisch, ist ein Gemisch aus Suberinsäure und einem indifferenten Körper, dem

Suberimid, welches man durch Behandeln der geschmolzenen und gepulverten Masse mit Aether erhält. Dadurch wird die Suberinsäure gelöst, das Imid aber bleibt zurück. Es bildet ein weisses feines Krystallmehl, in Alkohol und Wasser in der Wärme löslich, schmilzt etwas über 170°, ist nicht flüchtig, sondern schwärzt sich beim Erhitzen und verbrennt angezündet mit leuchtender Flamme. Mit Alkali

erhitzt entwickelt es Ammoniak. Es hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{15}NO_6$, d. h. $C_{16}H_{13}O_8NH_4 - 2HO$.

IV. Pimelinsäure.

Trotz der mehrfachen genauen Beschreibung dieser Säure von Laurent, Bromeis, Radcliff, Marsh (Ann. der Chem. u. Pharm. **104**, 121) und Wirz, welche alle die Formel $C_{14}H_{12}O_8$ für die Zusammensetzung derselben angeben, den Schmelzpunkt aber zwischen 114 und 134° legen, existirt unter den Oxydationsproducten der Fette Pimelinsäure doch nicht. Man braucht nur die für Pimelinsäure angesehenen körnigen Krystallisationen zu schmelzen und mit kaltem Aether zu behandeln, um zu erfahren, dass dieselben aus Suberinsäure und einer zweiten Säure, der Adipinsäure, bestehen.

V. Adipinsäure.

Laurent giebt dieser Säure die Formel $C_{12}H_{10}O_8$ und den Schmelzpunkt 130°, Bromeis die Formel $C_{14}H_{11}O_8$ und den Schmelzpunkt 145°.

Als Thatsache kann man ansehen, dass die Adipinsäure als Oxydationsproduct der Fette immer aus der Sebacinsäure sich bildet, da sowohl jedes Fett, welches Sebacinsäure als Oxydationsproduct liefert, wie die letztere für sich Adipinsäure giebt. Die früher als Oxypyrolsäure beschriebene eigenthümliche Säure, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Sebacinsäure entstehend, ist nämlich, wie sich jetzt ergeben hat, identisch mit der Adipinsäure.

Hat man reine Sebacinsäure, so kocht man diese, zur Darstellung der Adipinsäure mit Salpetersäure, bis man ein in Wasser leicht lösliches Säuregemisch erhält, aus dem man durch Abdampfen die Salpetersäure entfernt, durch Umkrystallisiren die leichter lösliche Bernsteinsäure von der schwerer löslichen Adipinsäure trennt, und die letztere endlich, zur völligen Reinigung schmilzt und gepulvert mit kaltem Aether behandelt. Hierbei löst sich fast nur Adipinsäure. Ebenso kann man die in Wasser leicht löslichen Oxydationsproducte der Fette, nach Entfernung der Sebacinsäure, Azelain- und Suberinsäure, sowie eines Theils der Bern-

steinsäure, durch Behandeln mit Aether auf Adipinsäure verarbeiten. Am reichlichsten ist die Säure aus Wallrath und Stearinsäure zu erhalten.

Die Adipinsäure bildet glasglänzende, spröde, theils blättrige, theils prismatische Krystalle, schmilzt bei 148°, ist fast ohne Zersetzung flüchtig und ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich.

Die Analyse der Adipinsäure $C_{12}H_{10}O_8$ ergab:

	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.	3.	4.
C_{12} = 72	49,31	48,78	49,28	49,50	49,03
H_{10} = 10	6,85	6,75	6,86	6,95	6,91
O_8 = 64	43,84	44,47	43,86	43,55	44,06
146	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Adipinsaures Kali, $C_{12}H_8O_8Ka_2 + C_{12}H_9O_8Ka$, schiesst in verworrenen durchsichtigen Krystallen aus einer neutralen Lösung an.

Adipinsaures Natron bildet eine weisse in Wasser leicht lösliche Krystallmasse. Während die Formel $C_{12}H_8O_8Na_2 + 4HO$ 15,93 p.C. Wasser und 20,35 p.C. Natrium erfordert, ergab die Analyse 17,91 p.C. Wasser und 19,57 p.C. Natrium.

Adipinsaurer Baryt. Eine Lösung der Säure giebt, mit Barythydrat neutralisirt, beim Verdampfen ein weisses, körnig krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung $C_{12}H_8O_8Ba_2$.

Adipinsaurer Kalk, $C_{12}H_8O_8Ca_2 + 2HO$, entsteht durch Kochen von Chlorcalcium mit adipinsaurem Ammoniak in concentrirter Lösung als ein schwerer krystallinischer Niederschlag von obiger Zusammensetzung.

Adipinsaures Zinkoxyd bildet sich als schwerer krystallinischer Niederschlag aus Zinkvitriol und adipinsaurem Ammoniak.

Adipinsaures Manganoxydul wird aus schwefelsaurem Manganoxydul analog dem vorigen als ein in Wasser lösliches hellrothes Salz erhalten.

Adipinsaures Cadmiumoxyd, $C_{12}H_8O_8Cd_2 + 4HO$, bildet sich langsam aus schwefelsaurem Cadmiumoxyd und adipinsaurem Ammoniak in ziemlich deutlichen Krystallen.

Adipinsaures Kupferoxyd, $C_{12}H_8O_8Cu_2$, aus Kupfervitriol und adipinsaurem Ammoniak zu erhalten, stellt einen grünen

in Wasser unlöslichen Niederschlag dar, dessen Zusammensetzung war:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{12} =	72	34,71	34,59
H_8 =	8	3,86	4,00
O_8 —	64	30,86	30,89
Cu_2 =	63,4	30,57	30,52
	207,4	100,03	100,00

Adipinsaures Silberoxyd, $C_{12}H_8O_8Ag_2$, aus adipinsaurem Ammoniak und Silbernitrat dargestellt, ist ein weisses, feines, kryptokrystallinisches, in Wasser fast unlösliches Pulver.

Adipinsaures Bleioxyd, $C_{12}H_8O_8Pb_2$, entsteht aus verdünnter Auflösung von adipinsaurem Ammoniak und essigsaurem Bleioxyd in durchsichtigen, kleinen, an beiden Enden zugespitzten Krystallnadeln, die in Wasser unlöslich sind.

Adipinsaures Eisenoxyd wird wie das Azelainsäuresalz erhalten, von dem es sich durch seine braunrothe Farbe unterscheidet.

Adipinsaures Ammoniumoxyd. Von allen Adipinsäuresalzen am leichtesten krystallisirend, indem aus verhältnissmässig geringen Mengen der Lösung Krystalle von 10 Millimeter Länge und 5 Millimeter Breite erhalten wurden. Diese gehören zum monoklinoëdrischen System und haben eine gewisse Formähnlichkeit mit den Augitkrystallen vom Aetna. Der Neigungswinkel ist 82°. Die Krystalle sind prismatisch ausgebildet, die Prismenflächen schliessen Kanten von 66° und 114° ein. Die stumpfere Kante ist durch die orthodiagonale Endfläche ersetzt, an den Enden sieht man immer eine zweiflächige Zuspitzung, von einem Klinodoma herrührend, dessen Flächen sich unter 87° schneiden, untergeordnet treten zuweilen die basische Endfläche und ein positives Orthodoma auf.

Adipinamid. Adipinsaures Ammoniak, bis auf 130—140° erhitzt, zersetzt sich unter Entwickelung von Ammoniak und Wasserdämpfen, es schmilzt und bräunt sich, bis bei 150° die Zersetzung beendigt ist. Der Rückstand giebt nach dem Behandeln mit Aether eine in Wasser lösliche krystallinische Substanz von schwach saurem Geschmack, vielleicht Adipinimid. Es schmilzt bei 160—165°, bräunt sich in höherer Temperatur, unter Bildung brenzlicher Producte. Mit Alkali geglüht liefert es reichlich Ammoniak.

In Ammoniak gelöst giebt es mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag.

Adipinsaurer Aethyläther wird durch trockne Salzsäure aus einer alkoholischen Adipinsäurelösung als eine wasserklare, angenehm riechende Flüssigkeit erhalten, die bei 145⁰ ohne Zersetzung kocht, in einem offenen Gefäss erhitzt, ohne Rückstand verdampft und von Ammoniak nicht zersetzt wird.

VI. Lipinsäure.

Trotzdem aus mehreren neueren Arbeiten fast unzweifelhaft hervorgeht, dass die Lipinsäure Laurent's nur eine unreine Bernsteinsäure ist, hat doch Wirz dieselbe unter den Oxydationsproducten der Oelsäure angeführt. Indessen kommen die Reactionen, welche er dafür angiebt auch der reinen Bernsteinsäure zu, und ausserdem differiren seine Analysen der Substanz so beträchtlich (um 3,3 p.C. im Kohlenstoffgehalt und 1,1 p.C. im Wasserstoffgehalt), dass die Existenz der Lipinsäure als sehr problematisch zu betrachten ist.

Da Sebacinsäure, $C_{20}H_{18}O_8$, zu Adipinsäure, $C_{12}H_{10}O_8$, oxydirt wird, so wäre es möglich gewesen, dass die Azelainsäure, $C_{18}H_{16}O_8$, ein Oxydationsproduct von der Formel $C_{10}H_8O_8$ lieferte, hierauf gerichtete Versuche aber gaben negative Resultate, indem sich neben dem öligen Nitrokörper bei der Oxydation der Azelainsäure mit Salpetersäure nur Bernsteinsäure zu bilden schien. Doch soll dieser Gegenstand noch weiter untersucht werden.

Die Brenzweinsäure könnte wohl das Glied $C_{10}H_8O_8$ in der Reihe $C_nH_{n-2}O_8$ darstellen, wenn sie, da es nicht gelingt, sie in Bernsteinsäure umzuwandeln, nicht einer anderen isomeren Gruppe anzugehören schiene. Widersteht aber die Verbindung $C_{10}H_8O_8$ der Einwirkung der Salpetersäure so hartnäckig, wie es die Brenzweinsäure wirklich thut, so müsste sie doch in analoger Weise wie die ihr am nächsten stehenden Glieder, die Adipinsäure und Bernsteinsäure gebildet werden können. Ist sie dagegen eine Substanz, welche sehr leicht in Bernsteinsäure verwandelt wird, so ist ihr Nichterscheinen unter den Oxydationsproducten der Fette sehr erklärlich.

VII. Nitrocaprin- und Nitrocaprylsäure.

Die Angaben von Wirz über den nichtflüchtigen öligen Körper können im Allgemeinen bestätigt werden. In bedeutender Menge konnte derselbe aus Wallrath erhalten werden, er ist dann ganz hellgelb, aus anderen Materialien gewonnen ist er meist dunkler gelb oder röthlich gefärbt. Durch Auskochen des rohen Products mit Wasser erhält man eine emulsionsartige dicke undurchsichtige Flüssigkeit, die nach Entfernung des Wassers durch Verdunsten einen klaren gelblichen fettig sich anfühlenden Syrup von schwach ranzigem Geruch und ziemlich bitterem Geschmack liefert. Das Resultat der Analyse, auf Nitrocaprinsäure $C_{20}H_{19}NO_4O_4$ berechnet, ist:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{20}	= 120	55,30	54,26
H_{19}	= 19	8,75	8,34
N	= 14	6,45	-
O_8	= 64	29,50	—
	217	100,00	

Man kann also wohl nicht zweifeln, dass die analysirte Substanz hauptsächlich aus Nitrocaprinsäure besteht.

Nitrocaprinsäureäthyläther, $C_{20}H_{18}NO_4, C_4H_5, O_4$, scheidet sich als ein dickflüssiges Oel aus einer alkoholischen Lösung der Säure beim Einleiten von Salzsäure ab. Durch Waschen mit Natronlösung und Wasser gereinigt, stellt er eine ölige aromatisch riechende nicht flüchtige Flüssigkeit dar, von der Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.	
C_{24}	= 144	58,77	57,42	57,55
H_{23}	= 23	9,39	8,87	9,03
N	= 14	5,71	—	—
O_8	= 64	26,13	—	—
	245	100,00		

Die Salze bilden meist harzige Massen von nicht constanter Zusammensetzung, nur das Silbersalz ist genauer untersucht. Silbernitrat erzeugt in concentrirter ammoniakalischer Lösung der Säure, wenn es im Ueberschuss zugesetzt wird, einen gelben flockigen Niederschlag, der bald, sogar im Dunkeln, braun wird. In verdünnten Lösungen erhält man, bei überschüssiger Säure ein Salz, welches sich auswaschen und neutralisiren lässt. Es enthält 30 — 32 p.C. Silber, wogegen das nitrocaprinsaure Silberoxyd 33,33 p.C.

verlangt. Durch fractionirte Fällungen mit Silbernitrat kann nun aber nachgewiesen werden, dass die Säure nicht rein, sondern ein Gemisch ist. Fällt man nämlich eine neutrale oder etwas saure ammoniakalische Lösung der Säure mit salpetersaurem Silberoxyd und sammelt die nach einander gebildeten Niederschläge getrennt auf, so erhält man zuerst harzige, klebende Massen mit kaum 25 p.C. Silbergehalt, sodann weisse pulverförmige Niederschläge mit 33 p.C. Silber, Nitrocaprinsäure anzeigend, und endlich solche mit 37 p.C. Silber, die auf Nitrocaprylsäure hinweisen. In der That gelang es auch durch Zersetzen eines solchen Silbersalzes mit Salpetersäure eine ölige Säure zu gewinnen, deren Zusammensetzung nicht viel von der der Nitrocaprylsäure abweicht. Die Nitrocaprylsäure, $C_{16}H_{15}NO_4, O_4$, enthält nämlich:

	Berechnet.	Gefunden.	
C_{16} = 96	50,8	51,5	51,7
H_{15} = 15	7,9	7,7	7,6
N = 14	7,4	—	—
O_8 = 64	33,9	—	—
189	100,0		

Das ölige Gemisch der Säuren wird durch concentrirte Alkalilösungen tiefroth und braun gefärbt. Aus der braunen Auflösung kann mit Säuren ein *grünes* Oel abgeschieden werden, welches sich freiwillig langsam unter Gasentwickelung zersetzt, und von Salpetersäure heftig angegriffen und in ein gelbliches Oel verwandelt wird.

Bis 140° erhitzt bleibt die Mischung der Nitrosäuren fast ganz farblos, bei 160° wird sie roth und entwickelt Gasblasen, bei 190° kocht sie vollständig und erst bei Glühhitze ist die Zersetzung vollständig. Zurück bleibt eine poröse Kohle, das Destillat besteht aus einer farblosen, wässrigen, und einer braunen öligen Schicht, und riecht sehr stark ammoniakalisch, dem Knochenöl nicht unähnlich.

VIII. Wenn man die Oxydationsproducte der Fette, namentlich des Ricinusöls und Wallraths so weit zerlegt hat, dass die flüchtigen, öligen und krystallisirenden Substanzen abgeschieden sind, so bleibt eine Lösung übrig, die wahrscheinlich *Oxydationsproducte des Glycerins und Aethals enthält.* Die Flüssigkeit, die ganz frei von Salpetersäure ist, hält sich unter gewöhnlichen Temperatur- und Feuchtig-

keitsverhältnissen in einem Wohnzimmer unverändert flüssig, und schon bei einer Temperatur von etwas über 70° wird sie unter Gasentwickelung zersetzt. Diese Verhältnisse erinnern sehr an die *Glycerinsäure* von Debus und Socoloff (Ann. d. Chem. u. Pharm. **106**, 79 u. 95), doch scheint aus Versuchen, mit der aus Wallrath gewonnenen Säure angestellt, hervorzugehen, dass dem Aethal ein eigenthümliches, wahrscheinlich der Glycerinsäure entsprechendes Oxydationsproduct angehört.

XX.

Ueber den Krapp.

Von

Prof. Dr. A. Petzholdt.

Bekanntlich wird in den Districten von Kuba und Derbent an der Westküste des kaspischen Meeres ein sehr ausgedehnter Krappbau betrieben. Ich habe bei meiner Bereisung Kaukasiens in den Jahren 1863 und 1864 auch diese Gegenden besucht, und Material zur chemischen Untersuchung mitgebracht, welche den Zweck hat, die Frage zu beantworten, welches das beste Düngungsmittel für die durch Krappbau erschöpften Felder sei, und zu welcher Periode des Wachsthums der Krapppflanze, und unter welchen besonderen Umständen der Düngung und Bodenbeschaffenheit sich der meiste Farbstoff in der Wurzel der Pflanze ansammle.

Ich habe diese Arbeit sofort nach meiner Rückkehr nach Dorpat in Angriff genommen, und obschon dieselbe sich noch durchaus im Stadium ihres Anfanges befindet, und noch Vieles zu thun übrig lässt, ehe dieselbe als abgeschlossen betrachtet werden kann, so halte ich doch für passend, schon jetzt wenigstens Einiges diese Arbeit betreffende zu veröffentlichen.

Das von mir selbst an Stelle und Ort eingesammelte Untersuchungsmaterial war folgendes:

I. Vierjährige Krappwurzeln von einem Felde, welches noch niemals Krapp getragen hatte. Es war dieses Feld

vorher zum Anbau von Weizen, Reiss u. s. w. benutzt worden.

II. Dazu gehöriger Boden.

III. Zweijährige Krappwurzeln von einem Felde, welches viele Jahre hindurch als Wiese benutzt worden war und noch niemals Krapp getragen hatte.

IV. Dazu gehöriger Boden.

V. Durch Krappbau erschöpfter Boden.

VI. Dreijährige Krappwurzeln von einem Felde, welches bisher Wald (Eichen, Haselnüsse, Birnbäume u. s. w.) gewesen war.

VII. Dazu gehöriger Boden.

Die vorstehenden sieben Nummern wurden auf dem, einem Herrn Kasaraw gehörigen Gute Chatschmas (im Kuba'schen Districte) eingesammelt.

VIII. Durch Krapp erschöpfter Boden. Der Gutsverwalter sprach sich dahin aus, dass dieser Boden wenigstens 3 Jahre ruhen sollte; ob man dann abermals Krapp bauen werde, das wisse man noch nicht. Wahrscheinlich werde es jedoch nicht geschehen, da man aus Erfahrung wisse, dass es nicht lohne. Man hatte den Krapp 4 Jahre lang auf diesem Felde erbaut. Vorher war das Areal mit Gebüsch von Paliurus und Eichen besetzt; es war also jungfräulicher Boden gewesen.

IX. Zweijährige Krappwurzeln.

X. Dazu gehöriger Boden, scheinbar von derselben äusseren physikalischen Beschaffenheit wie Boden Nr. VIII. Auch er war, ehe er seit 2 Jahren zum Krappbau benutzt wurde, vorher mit Gebüsch genau so wie Nr. VIII. besetzt gewesen.

XI. Dreijährige Krappwurzeln.

XII. Dazu gehöriger Boden, welcher scheinbar durchaus übereinstimmend mit Nr. VIII. und X. ebenfalls vor seiner Benutzung mit dem oben genannten Gebüsch besetzt war.

XIII. Kalam. Der Krapp war 1865 gesäet worden; nach 4 Jahren erntete man, wobei die Hauptwurzel im Boden verblieb. Am Schluss des Jahres 1863 wollte man

abermals ernten und je nach Befinden die Hauptwurzel stehen lassen.

Die Nummern VIII. bis XIII. wurden von mir auf dem Chutor Minachuri (im Kuba'schen Districte) eingesammelt.

XIV. Boden von dem Felde des Officiers Kel-Hussein-Bek (südlich von Derbent). Das Feld war 12 Jahre lang benutzt worden, zuerst zu Krapp, dann 2 Mal zu Kalam, der im März 1863 herausgenommen worden war. Im Augenblicke meines Besuches (Ende Juni 1863) war das Feld als Baschtau zum Anbau von Melonen benutzt; später gedachte man Weizen zu bauen.

XV. Karamit von dem Felde des Herrn Polizeimeisters (südlich von Derbent). Der Krapp war im Jahre 1859 gesäet und als Karamit behandelt worden. 12 Jahre vor der Saat dieses Karamit war auf diesem Felde Krapp, dann Weizen gebaut worden, worauf es brach lag.

XVI. Karamit, sechsjährig, von dem Felde des verstorbenen Beamten Baglai (ebenfalls südlich von Derbent).

XVII. Karamit von dem Felde des Herrn Mussaib-Hassan-Bei-Ogli (nördlich von Derbent), als Krapp 1849 gesäet, dann 3 Mal als Kalam benutzt, jetzt (Juni 1863) als Karamit behandelt; im Jahre 1864 wird man ebenfalls Kalam machen, und der Besitzer hofft auf diese Weise fortfahren zu können, so lange er lebt.

XVIII. Dazu gehöriger Boden; vor der Benutzung dieses Bodens, der übrigens niemals bewässert worden ist, auch seiner Lage nach gar nicht bewässert werden kann*), war derselbe mit Gestrüpp von Eichen und Paliurus bedeckt gewesen.

Karamit von einem anderen, obschon benachbarten Felde des obengenannten Herrn Mussaib-Hassan-Bei-Ogli. Dieser Karamit war bereits 22jährig, da man schon 5 Mal Kalam geerntet hat.

XX. Dazu gehöriger Boden, von welchem genau dasselbe gilt, was in Betreff von Nr. XVIII. gesagt worden ist.

Vorstehende 20 Nummern, ohne Ausnahme von mir eigenhändig gesammelt, bilden also neben Samen und Kraut

*) Alle übrigen im Obigen angeführten Boden werden bewässert.

der Krapppflanze, für deren Einsammlung ich dem Herrn Apotheker Ferdinand Heim in Derbent zu Danke verpflichtet bin, das vorläufige Untersuchungsmaterial.

Wie bereits oben angeführt ist, befinde ich mich erst im Anfange dieser grossen Arbeit, noch ist es unmöglich, die oben aufgeworfenen Fragen vollständig zu bearbeiten, eine einzige ausgenommen, nämlich die Frage: „womit soll man düngen?“ oder was damit gleichbedeutend ist: „was bedarf die Krapppflanze zu ihrer Ernährung von Seiten des Bodens?“ Die nachstehende Tabelle A, in welcher die Resultate der bis jetzt ausgeführten Aschenuntersuchung der Krappwurzel mitgetheilt sind, giebt eine ganz unzweideutige Antwort auf die oben aufgestellten beiden Fragen.

Tabelle A.

	a.	b.	c.	Bewässert. XV.	Bewässert. XVI.	Unbewässert. XVII.	Unbewässert. XIX.
	Elsässer Krapp vom kalkreichen Boden.	Elsässer Krapp vom kalkarmen Boden.	Seeländischer Krapp.	Karamit von dem Felde des Polizeimeisters (4jährig). Derbent.	Karamit von dem Felde des verst. Beamten Boglai (6jähr.), Derbent.	Karamit (15jähr.), Derbent.	Karamit (22jähr), Derbent.
Kali	29,68	27,47	3,42	35,86	34,47	39,20	39,19
Natron	11,90	0,09	25,76	0,00	4,47	2,34	5,72
Kalk	34,92	30,16	16,29	14,87	11,70	32,78	27,19
Magnesia	3,76	3,79	3,17	15,01	20,42	4,86	7,09
Eisenoxyd	1,19	3,47	2,67	0,93	3,19	0,95	0,69
Chlornatrium	7,85	22,52	12,58	18,86	7,45	4,25	5,49
Phosphorsäure	5,32	4,76	16,84	10,76	11,49	8,15	9,14
Schwefelsäure	3,72	2,21	2,86	1,99	1,70	2,17	3,89
Kieselsäure	1,66	5,53	16,41	1,72	5,11	5,30	1,60
Summa	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Ich bemerke, dass die mit a, b und c bezeichneten Untersuchungen nicht von mir herrühren, auch nicht den kaukasischen Krapp zum Gegenstand haben; sie wurden von mir nur als die bis jetzt einzig vorhandenen Untersuchungen der Asche der Krappwurzel in die Tabelle mit aufgenommen, um einen bequemen Vergleich zwischen ihnen und den von mir ausgeführten Aschenuntersuchungen der kaukasischen Krappwurzel bewerkstelligen zu können*).

*) Die mit a, b und c bezeichneten Untersuchungen sind im Original mitgetheilt worden in Liebig's Ann. d. Chem. 1845. 54, p. 345 u. 346.

Ich führe ferner an, dass 100 Theile bei 115° C. getrockneter Krappwurzeln (wenigstens wird bei meinen Untersuchungen in dieser Temperatur getrocknet) nachstehende Menge von Asche enthalten:

a enthielt 8,25 p.C. Asche.
b „ 8,42 „ „
bei c ist leider nicht angegeben, wie viel Procente Asche die Wurzel enthielt.

Nr. XV.	enthielt	9,86	p.C.	Asche.
„ XVI.	„	10,37	„	„
„ XVII.	„	9,02	„	„
„ XIX.	„	6,07	„	„
Samen	„	8,00	„	„

Ebenso darf ich nicht unerwähnt lassen, dass es, trotz grösster Mühe und Vorsicht weder möglich war, das Untersuchungsmaterial von noch anhängender Erde vor der Einäscherung vollkommen zu reinigen, noch eine absolut kohlenfreie Asche zu erhalten. So enthielten 100 Theile Asche:

von Nr. XV.	2,98	p.C.	Sand	und	2,31	p.C.	Kohle,
„ „ XVI.	12,07	„	„	„	3,15	„	„
„ „ XVII.	2,21	„	„	„	0,26	„	„
„ „ XIX.	11,73	„	„	„	2,03	„	„

wonach die oben angeführten Aschenprocente zu corrigiren sind, wenn man sie als den Ausdruck des wirklichen Aschengehaltes der Krappwurzel (frei von Kohle und beigemengten Sandes) betrachten will.

Es enthielten demnach 100 Theile Krappwurzel bei 115° C. getrocknet:

Nr. XV.	8,87	p.C.	Asche	(frei von Sand und Kohle).
„ XVI.	8,80	„	„	„
„ XVII.	8,80	„	„	„
„ XIX.	5,25	„	„	„

Der Samen, den man vor der Einäscherung wiederholt gewaschen hatte, enthielt in seiner Asche nur Spuren von Sand und Kohle.

Es versteht sich von selbst, dass in der Tabelle A der Sand und die Kohle eliminirt worden; dasselbe geschah aber auch mit der Kohlensäure, welche sich bei der Einäscherung der Substanz aus den organischen mit den Basen

verbundenen Säuren bildete; auch sie ist als unwesentlicher Bestandtheil ausgeschieden worden*).

Aus der Tabelle A geht aber als unleugbares Factum hervor, dass die Krappwurzel von Seiten des Bodens vorzugsweise grosse Mengen von Alkalien und zwar (wenn ich von den seeländischen Krapp c absehe) von Kali**) braucht, und dass in Folge davon die an Kali reichen Düngungsmittel die jedenfalls passendsten sein werden. Man muss die Asche von Holz, Stroh und vor Allem die Asche des überall als Brennmaterial dienenden Mistes der Thiere sammeln und damit die Krappfelder düngen. Selbstverständlich muss auch das Kraut (Stengel und Blätter) der Krapppflanze oder die Asche derselben dem Boden des Feldes verbleiben.

Ich behalte mir vor, die in der Tabelle A verzeichneten Resultate der Aschenuntersuchung einiger Krappwurzeln im Zusammenhang mit später noch anzustellenden anderen Untersuchungen weiter auszubeuten. Für jetzt möge die so eben ausgesprochene Schlussfolgerung in Betreff der Natur der für die Krappfelder passendsten Düngungsmittel genügen.

Was den zum transkaukasischen Krappanbau benutzten Boden anlangt, so ist zur näheren Kenntniss auch dieses Gegenstandes ein Anfang gemacht worden, ich habe die durch meine Arbeiten bis jetzt erlangten Resultate in der Tabelle B zusammengestellt.

Die Analyse Nr. VIII. wurde in dem agrikulturchemischen Laboratorium der Dorpater Universität unter meiner Leitung von dem Stud. oec. Wirion; die Analyse Nr. X. und XIV. von dem Stud. oec. Rasewig ausgeführt.

---

*) Nr. XV. enthielt in seiner Asche 23,40 p.C. Kohlensäure.
„ XVI. „ „ „ „ 23,95 „ „
„ XVII. „ „ „ „ 22,93 „ „
„ XIX. „ „ „ „ 26,38 „ „

**) Das Kali spielt auch unter den Aschenbestandtheilen der Samen der Krapppflanze die wichtigste Rolle, indem in 100 Theilen Samenasche circa 30,00 p.C. Kali enthalten sind.

Tabelle B.

	VIII. Erschöpfter Boden. Kuba. Chutor Minachuri.	X. Kuba. Chutor Minachuri.	XIV. Derbent von dem Baschtau des Offic.	XVIII. Derbent; hiezu Krapp Nr. XVII.	XX. Derbent; hiezu Krapp Nr. XIX.
Unlösliches	73,80	62,64	72,13	84,67	84,10
Thonerde	3,45	6,03	7,54	8,44	9,06
Eisenoxyd	8,58	6,59			
Kieselsäure	1,10	10,40	5,80	4,76	4,75
Schwefelsäure	0,08	0,10	0,10	0,03	0,03
Phosphorsäure	0,10	0,37	0,19	0,06	0,10
Kalk	5,14	5,82	6,92	0,54	0,45
Magnesia	1,40	1,50	1,75	0,83	0,83
Kali	0,62	0,93	0,43	0,57	0,57
Natron	0,00	0,31	0,06	0,07	0,09
Chlornatrium	0,03	0,03	0,02	0,01	0,01
Kohlensäure	5,70	5,28	5,06	0,02	0,01
Summa	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Organische Substanz in 100 Theilen des bei 110° getrockneten Bodens:

	p.C.	p.C.	p.C.	p.C.	p.C.
	5,58	7,10	6,71	5,15	4,44

Ich veröffentliche jetzt diese Tabelle B ohne weitere Commentare, weil ich der Meinung bin, dass, ehe nach allen Richtungen hin brauchbare Schlüsse aus den Ergebnissen der chemischen Untersuchung dieser Bodenarten gezogen werden können, es wichtig sein dürfte, nicht allein auch noch die anderen von mir aufgesammelten Bodenarten chemisch zu untersuchen *), sondern auch die Verschiedenheit in den physikalischen Eigenschaften dieser Bodenarten zu prüfen. Zu alledem hat es aber bis jetzt an Zeit gemangelt.

Nur auf einen einzigen Punkt möchte ich schon jetzt die Aufmerksamkeit des Lesers hinlenken.

Man erinnere sich, was oben über Boden Nr. VIII. und Nr. X. gesagt ist. Beide hatten, so weit man nach dem äusseren Ansehen urtheilen konnte, durchaus die gleiche Beschaffenheit; allein Nr. VIII. ward von dem Gutsverwalter als durch Krappbau erschöpfter Boden bezeichnet, während der Boden Nr. X. erst zwei Jahre lang mit Krapp bestanden war. Mir scheint nun, dass durch die chemische Ana-

*) Eigentlich müssten auch die zur Bewässerung dienenden Wässer mit in das Bereich der Untersuchung gezogen werden.

lyse der Einfluss des Krappbaues offen zu Tage gelegt worden ist. Es ist der Boden Nr. VIII. an den zur Ernährung der Krappwurzel nöthigen Bestandtheilen wesentlich ärmer geworden; man vergleiche nur die Posten für lösliche Kieselsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kalk, Magnesia und Alkalien.

XXI.
Notizen aus dem chemischen Laboratorium

von
Dr. H. Vohl in Cöln.

I.
Darstellung des reinen schwefligsauren Kupferoxydul-Ammoniaks.

Wenn man salpetersaures oder schwefelsaures Kupferoxyd in siedendem Wasser löst und die Lösung mit Ammoniak übersättigt, so dass alles Kupferoxyd wieder gelöst wird und nun während des Siedens schwefligsaures Ammoniak nach und nach zusetzt, so wird, wenn das Sieden einige Zeit fortgesetzt und die Operation in einem langhalsigen Kolben vorgenommen wurde, die Flüssigkeit völlig farblos, und alles Kupferoxyd ist zu Kupferoxydul reducirt worden. Scheidet sich während des Siedens ein rothes Pulver ab, so muss Ammoniak sowohl wie schwefligsaures Ammoniak zugesetzt werden. Ueberhaupt wirkt ein grosser Ueberschuss von Ammoniak sehr günstig bei diesem Reductionsprocess. Die siedende farblose Flüssigkeit wird nun mit concentrirter ausgekochter Essigsäure übersättigt und der Kolben sofort hermetisch verschlossen.

Oft schon geschieht die Ausscheidung des Doppelsalzes während des Zusetzens der Essigsäure; immer aber beim Erkalten der Flüssigkeit.

Das Salz scheidet sich in perlmutterglänzenden, irisirenden, regelmässigen sechsseitigen Tafeln aus. Die Mutterlauge enthält fast nichts mehr von dem Salze. Das Salz *muss* bei Anwesenheit des atmosphärischen Sauerstoffs mit

kaltem, luftfreien Wasser gewaschen werden, und hält sich, vor der Luft geschützt, sehr gut. Das Salz nach diesem Verfahren dargestellt, wurde auf sein diamagnetisches Verhalten von Herrn Dr. Krumme geprüft.

Die Analyse ergab nachfolgende Formel:

$$Cu_2O, SO_2 + NH_4O, SO_2.$$

	Berechnet.	Gefunden.
Cu_2O	= 71,296	44,200
$2(SO_2)$	= 64,120	39,700
NH_4O	= 26,000	16,007
	161,416	99,907

Auf dieses Verhalten einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung gestützt, versuchte ich ein dem Ammoniak-Doppelsalz entsprechendes Kali-Doppelsalz darzustellen, und es gelang mir das entsprechende Salz wie folgt zu erhalten:

Darstellung des schwefligsauren Kupferoxydul-Kalis.

Wird eine salpetersaure Kupferoxydlösung, überhaupt irgend ein lösliches Kupfersalz mit Kali oder kohlensaurem Kali im Ueberschuss versetzt und in diess Gemisch schwefligsaures Gas eingeleitet, so wird mit der Zeit sich der früher gebildete Niederschlag, nachdem er die Farbe von blau in grün, dann gelb und roth gewechselt hat, gelöst und bildet eine farblose Salzlösung. Während der Absorption der schwefligen Säure hat sich die Flüssigkeit sehr erwärmt und liefert, während des Erkaltens vor dem Einfluss der Luft geschützt, das Doppelsalz in harten Krystallkrusten. Das Salz ist wasserfrei und entspricht die Zusammensetzung der des Ammoniaksalzes. Ich werde späterhin die genaue Analyse desselben mittheilen.

II.
Ueber die Beständigkeit des Blattgrüns, während der Fäulniss der Blätter.

Durch eine grössere Arbeit über das Verhalten der Blätter resp. der abgestorbenen Pflanzentheile während des Fäulnissprocesses, um einen Aufschluss über den Vorgang der Humus resp. der Torfbildung zu erhalten, veranlasst, liess ich ziemlich grosse Quantitäten Blätter verschiedener

Laubhölzer der Fäulniss unterwerfen. Eine Quantität der im Jahre 1856 abgefallenen Blätter der Rosskastanie, welche, da der Abfall plötzlich nach einem starken Nachtfroste eingetreten war, noch unverändertes Blattgrün enthielten, wurde in einem Steingutgefäss mit destillirtem Wasser besprengt und vor Staub geschützt der Fäulniss und Verwesung unterworfen. In diesem Winter wurde nun die rückständige Masse, die von Moortorf dem Aeusseren nach nicht zu unterscheiden war, nachdem sie mit Wasser ausgelaugt worden, getrocknet und behufs einer anderen Bestimmung, die ich späterhin besprechen werde, zuerst mit Aether und dann mit Aetherweingeist behandelt. Es resultirte eine prächtig smaragdgrüne Flüssigkeit, die zur Trockne eingedampft, neben Wachs, Blattgrün hinterliess. Zur näheren Bestätigung letzteren Körpers wurde das Blattgrün nach der Verdeil'schen Methode mit Kalkwasser gefällt und durch Salzsäure abgeschieden, alsdann wie bekannt gereinigt und als reines Blattgrün erkannt. Es ist somit erwiesen, dass ein fortwährender Einfluss verwesender Substanzen während einer Zeit von neun Jahren bei Abwesenheit des Sonnenlichtes nicht vermögend war, das Blattgrün zu zerstören. Der weingeistätherische Auszug besitzt die Erscheinung der Fluorescenz in einem sehr hohen Grade. Die prächtig grüne Flüssigkeit nämlich zeigt beim durchfallenden Lichte eine herrliche Smaragdfarbe, die sich bei den auffallenden Lichtstrahlen in eine dunkle blutrothe verwandelt. Diese Fluorescenz wird nicht allein durch das Sonnenlicht hervorgerufen, sondern das Lampenlicht, welches durch eine mit Wasser gefällte Glaskugel concentrirt wird, erzeugt dieselbe Erscheinung. Es möchte der Auszug der Blätter sich zu physikalischen Experimenten in Bezug auf die Fluorescenz vorzüglich eignen. Herr Prof. Plücker z. Z. in Bonn hat Versuche damit angestellt und sich günstig über den Erfolg ausgesprochen.

III.
Ueber die Chlorzink-Verbindungen des Strychnins, Morphiums, Chinins und Cinchonins.

Von
Dr. Richard Gräfinghoff.

Fast alle organischen Basen haben die Eigenschaft, mit Chlormetallen theis eine, theils mehrere Verbindungen einzugehen. Diese Verbindungen sind zum grössten Theil schwerer löslich in Wasser und Weingeist, wie die reinen Basen oder die Chloride resp. die chlorwasserstoffsauren Verbindungen derselben. Auch ist zuweilen die Farbe oder die Krystallform eine so charakteristische, dass man in diesen Chlormetall-Verbindungen ein Mittel hat, verschiedene Basen sofort zu erkennen. Ferner sind einige dieser Verbindungen, besonders die Platinverbindungen, geeignet, das Atomgewicht derselben resp. ihre Basicität zu bestimmen. Es giebt sogar einige Basen, wie z. B. die der Picolin-Reihe, die sich nicht anders wie durch Darstellung ihrer Chlormetall-Verbindungen rein darstellen und trennen lassen. Somit ist also das Studium dieser Verbindungen von der höchsten Wichtigkeit zur Erkenntniss der Natur der organischen Basen und es muss auffallend erscheinen, dass in dieser Richtung hin verhältnissmässig wenige Forschungen gemacht sind. Im Allgemeinen sind es die Chloride der edlen Metalle mit Ausnahme des Silbers, deren Verhalten man gegen organische Basen und gegen die chlorwasserstoffsauren Verbindungen derselben studirte. Auch das Quecksilberchlorid wurde mit in den Bereich der Forschung gezogen.

Man liess die Chloride der unedlen Metalle so ziemlich ausser Acht, bis Pettenkofer im Jahre 1844 mit seinem neuen, Chlorzink enthaltenden Körper auftrat, den er aus Harn darstellte und der nach ihm der Pettenkofer'sche Körper genannt wird. Der Entdecker hatte zwar eine Formel für diese Substanz aufgestellt, die er aus den Resultaten seiner organischen Analyse resp. Verbrennung und der Bestimmung des Zink- und Chlor-Gehaltes

herleitete. Gleichzeitig mit Pettenkofer entdeckte Heintz diesen Körper.

Erst im Jahre 1846, als Liebig seine so interessante und wichtige Untersuchung der Fleischflüssigkeit unternahm und er das Kreatin und Kreatinin als Mauserstoff im Harn aufsuchte, wurde die oben erwähnte Pettenkofer'sche Zink-Verbindung einer genaueren Untersuchung unterworfen, wobei sich ergab, dass die fragliche Zinkverbindung Nichts weiter war, als ein Gemenge von Chlorzink-Kreatin und Kreatinin. Auf diese Thatsache gestützt, basirt die Darstellung des Kreatinins aus Harn.

Die zweiten Chlorzink-Verbindungen einer organischen Base, die des Anilins mit diesem Chlormetall stellte Vohl 1864 dar und veröffentlichte darüber 1865 im Januar seine Arbeit im Dingler'schen polytechnischen Journal Bd. **175**, Heft 3, pag. 211. Diese merkwürdige und interessante Verbindung des Chlorzinks mit dem Anilin, die auch in technischer Hinsicht, bezüglich der Farbendarstellung wichtig zu werden verspricht, veranlasste mich, dass dem Anilin so verwandte Toluidin hinsichtlich ähnlicher Verbindungen einer Untersuchung zu entwerfen.

Das Toluidin wurde im Jahre 1845 von Muspratt und Hofmann entdeckt. (Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. **54**, pag. 1.; Pharm. Centralblatt, Jahrgang 1845, pag. 513.) Sie stellten dasselbe aus dem ätherischen Oel des Tolubalsams dar, welches sie zuerst nitrirten und dann diese Nitroverbindung vermittelst Schwefelammonium, welches sie auf die alkoholische Lösung des Nitrotoluols einwirken liessen, zerlegten. Sie beschrieben diese Basis als eine, in feinen Blättchen aus der alkoholischen Lösung krystallisirende Substanz, welche wenig in Wasser löslich ist, deren Siedepunkt bei 198° C. liegt, unverändert überdestillirt und die sich mit Wasserdämpfen bei 100° C. vollständig verflüchtigt. Die Salze des Toluidins beschrieben sie, besonders das oxalsaure, schwefelsaure und chlorwasserstoffsaure Salz und geben auch die Verbindungen dieser Basis mit Gold- Platin- und Quecksilber-Chlorid, sowie diejenigen mit Quecksilber- und Palladium-Chlorür an.

Zu meinen Arbeiten stellte ich die Basis aus dem, aus

dem leichten Steinkohlentheeröl gewonnenen Toluol dar, dessen Siedepunkt zwischen 110 und 114° C. lag und welches nach Müller sofort krystallinisches Toluidin ergeben sollte. Das durch mehrfache Rectificationen gereinigte Toluol wurde mit dem ersten Hydrat der Salpetersäure (Acidum nitricum fumans) nitrirt, das Product mit Wasser, dem zuletzt kohlensaures Natron zugesetzt war, von der ihm anhängenden Säure befreit und alsdann nach Angabe Müllers mit einem Theile Essigsäure und Limatura Ferri drei Theile in einem Kolben zusammengegeben, der schleunigst mit einem Kühlapparat in Verbindung gesetzt wurde. Es trat sehr bald eine stürmische Reaction unter starker Erwärmung ein, wobei erhebliche Mengen der Nitroverbindung des Toluols unverändert überdestillirten. Dieses Destillat wurde nochmals in den Kolben zurückgegeben; nach beendigter Reaction die Masse mit Wasser ausgezogen und das Filtrat mit dem Wasser vereinigt, durch starke Natronlauge zersetzt und destillirt. Durch die Bildung von Aethiops martialis in dem Kolben trat während des Siedens ein so heftiges Stossen ein, dass die Operation unterbrochen werden musste. Auch war die Ausbeute an Toluidin dem Anscheine nach eine verhältnissmässig geringe. Die resultirte Basis, welche also Toluidin sein musste, hatte jedoch nicht das Bestreben zu krystalliren, wie diess von allen Autoren angegeben wird, sondern sie war und blieb liquid. Ich zweifelte nun fast daran, dass mein Product wirkliches Toluidin sei und zu dem Ende wurde die Substanz vermittelst trocknen Aetznatrons entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen. Als der Siedepunkt constant bei 198° blieb, wurde das Destillat besonders aufgefangen und abgekühlt; aber auch hier zeigte sich nicht im Entferntesten eine Spur von Krystallisation. Ich prüfte dieses Destillat mit Chlorkalk auf Anilin, bekam aber nicht die charakteristische Färbung, die dieser Basis eigenthümlich ist.

Eine zweite Portion von Toluol, die ich noch sorgfältiger durch unzählige Fractionen gereinigt und auf den constanten Siedepunkt zwischen 110 und 115° C. gebracht hatte, wurde nun nitrirt und diese Nitroverbindung vermittelst Essigsäure und metallischem Zinkstaub der Reduction

unterworfen. Die Reaction verlief unter starker Wärmentwicklung rasch. Das erste Destillat wurde zurückgegossen, damit die, der Einwirkung des Zinks und der Essigsäure entgangenen Theile des Nitrotoluols einer erneuten Reduction unterworfen würden. Nach Beendigung des Reductionsprocesses wurde der Inhalt des Kolbens mit dem Destillat vereinigt und alsdann mit starker Aetznatronlauge von 1,3 spec. Gew. im Ueberschuss versetzt. Der erste Zusatz der Lauge brachte eine Präcipitation hervor, so dass die Masse zu einem steifen Brei gestand, sobald jedoch die Lauge im Ueberschuss zugegeben wurde, löste sich Alles zu einer klaren Flüssigkeit, auf welcher die ausgeschiedene Basis in Form eines braunen Oeles sich ansammelte. Durch Destillation wurde das Toluidin, welches mit dem Wasserdämpfen überging, gewonnen. Ein Zusatz von Kochsalz zum Destillat schied aus dem Wasser das gelöste Toluidin aus und nachdem dasselbe von dem Salzwasser geschieden war, wurde es mit trocknem Aetznatron entwässert und durch Rectification gereinigt.

Das Toluidin war farblos und wasserhell, dabei stark lichtbrechend, hatte jedoch nicht die Tendenz zu krystallisiren. Auch sein constanter Siedepunkt, der bei 198° C. lag, sprach dafür, dass dieser Körper Toluidin sei, obgleich ihm die Fähigkeit zu krystallisiren abging. Einer nochmaligen Rectification unterworfen, wurde die Substanz mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt (selbstredend wurden wegen des Stickstoffgehaltes die geeigneten Vorsichtsmassregeln zur Verhütung der Bildung von Stickoxydgas oder salpetriger Säure getroffen).

Die Stickstoff-Bestimmung wurde nach der Will und Varrentrapp'schen Methode mit Natronkalk ausgeführt und der Stickstoff als Platinsalmiak bestimmt. Die durch drei übereinstimmende Analysen gewonnenen Resultate, sowohl Kohlen- und Wasserstoff, als auch Stickstoff-Bestimmungen, ergaben in 100 Gewichtstheilen der Substanz, wie folgt:

	Gefunden.			Berechnet.
C	78,411	78,463	78,466	78,501
H	8,521	8,476	8,500	8,410
N	13,000	12,987	12,919	13,089
	99,932	99,926	99,885	100,000.

Diesen Bestimmungen zufolge war die ölartige Basis reines Toluidin und es scheint demnach, dass zwei verschiedene Modificationen dieser Basis existiren, eine liquide und eine krystallinische. Für die Richtigkeit dieser Angabe werde ich im Verlaufe der Abhandlung noch einen zweiten Beleg geben, der über die Existenz dieser beiden Modificationen keinen Zweifel lässt.

Verbindungen des Chlorzinks mit Toluidin.

Chlorzinktoluidin. Chlorzinksaures Toluidin.

Wenn man eine neutrale alkoholische Chlorzink-Lösung mit Toluidin oder mit einer Auflösung von Toluidin in Alkohol zusammenbringt, so gesteht das Gemisch zu einem Magma von feinen, nadelförmigen Krystallen. Wird die das Salz enthaltende Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, so löst sich bei hinreichender Weingeist-Zugabe dieser Körper in der Flüssigkeit auf, ohne dass Zinkoxyd ausgeschieden wird. Man filtrirt und lässt langsam erkalten, wobei alsdann die Verbindung in schönen, concentrisch gruppirten atlasglänzenden Nadeln anschiesst. Das Salz ist in Wasser ohne Zersetzung nicht löslich; wird dasselbe mit Wasser gekocht, so entweicht das Toluidin fast vollständig. In Alkohol, besonders in siedendem ist es leicht löslich, ebenso wird es von verdünnten Säuren leicht aufgelöst. Wird es in einem Reagenzcylinder für sich trocken erhitzt, so entweicht kein Wasser, es schmilzt und später destillirt sowohl freies Toluidin, wie auch schliesslich salzsaures Toluidin über. Das Salz wurde bei 100° C. getrocknet und dann der Analyse unterworfen.

Zur Chlorbestimmung wurde dasselbe unter Zusatz von Salpetersäure in Wasser gelöst und das Chlor vermittelst salpetersauren Silberoxyds als Chlorsilber bestimmt.

Drei übereinstimmende Chlorbestimmungen ergaben:

20,182 p.C.
20,308 p.C.
20,189 p.C.;

also durchschnittlich 20,226 p.C. Chlor.

Der Zinkgehalt wurde nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt:

1) auf nassem Wege durch Niederschlagen als kohlensaures Zinkoxyd;

2) auf trocknem Wege durch Zersetzen des Salzes in einem Porcellantiegel durch Uebergiessen der Substanz mit concentrirter Schwefelsäure und Ausglühen bis aller Kohlenstoff verbrannt war.

Zur Beschleunigung der Verbrennung des Kohlenstoffs wurde der Tiegel-Inhalt mehrere Male mit concentrirter Salpetersäure übergossen und geglüht, zuletzt unter Zugabe von einigen Tropfen Schwefelsäure. Der Tiegel-Rückstand ist neutrales, wasserfreies, schwefelsaures Zinkoxyd. Diese Bestimmungen gaben sehr genaue Resultate und sind der nassen Präcipitations-Methode vorzuziehen. — In allen Salzen wurde das Zink auf diese Weise bestimmt.

Drei übereinstimmende Analysen ergaben durchschnittlich 18,41 p.C. Zink.

Das Toluidin wurde durch Verbrennen vermittelst chromsauren Bleioxyds, d. h. der Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt; der Stickstoff, wie schon früher erwähnt, nach der Will-Varrentrapp'schen Methode durch Natronkalk als Platinsalmiak.

Die Verbrennung ergab durchnittlich, wie folgt:

C	47,999 p.C.
H	5,021 p.C.
N	7,987 p.C.

Das Salz enthielt also:

C	47,999 p.C.
H	5,021 p.C.
N	7,987 p.C.
Cl	20,226 p.C.
Zn	18,410 p.C.
	99,643 p.C.
Verlust	0,357 p.C.
	100,000 p.C.

Diese procentige Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$C_{14}H_9N + ZnCl,$$

welche nach der Berechnung in 100 Theilen verlangt:

C	48,002
H	5,143
N	8,004
Cl	20,264
Zn	18,587
	100,000

Wird diese Chlorzinkverbindung in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, alsdann diese Lösung im Wasserbade zur Verjagung der überschüssigen Säure zur Trockne eingedampft und der Salzrückstand in Weingeist aufgenommen, so krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten dieser Lösung ein Salz in grünen Tafeln und Säulen, welches sich ergab als:

Chlorwasserstoffsaures Chlorzinktoluidin.

Es versteht sich von selbst, dass auch dieses Salz direct aus chlorwasserstoffsaurem Toluidin und Chlorzink dargestellt werden kann. Das Salz ist viel leichter löslich, sowohl in Weingeist als auch in Wasser, wie das vorhergehende; aus wässriger Lösung erhalten, besitzt es Krystallwasser, aus weingeistiger dagegen, schiesst es in wasserfreien Nadeln an. Letzteres wurde, nachdem es bei 100° C getrocknet worden, zur Untersuchung verwandt und wurde die Analyse wie bei dem vorigen Salze ausgeführt.

Die Chlorbestimmungen ergaben:

33,500 p.C.
33,479 p.C.
33,446 p.C.;

also im Mittel 33,475 p.C. Chlor.

Die Zinkbestimmungen ergaben an metallischem Zink:

15,299 p.C.
15,360 p.C.
15,400 p.C.,

also im Durchschnitt 15,353 p.C. Zink.

Die Verbrennungen gaben im Mittel von drei Analysen:

C 39,666 p.C.
H 4,699 p.C.
N 6,597 p.C.

Das Salz enthält demnach in 100 Theilen:

C	39,666
H	4,699
N	6,597
Cl	33,475
Zn	15,353
	99,790
Verlust	0,210
	100,000

Es berechnet sich demnach die Formel für dieses Salz wie folgt:

$$C_{14}H_9N + ZnCl) + HCl;$$

dieselbe verlangt in 100 Theilen:

C	39,725
H	4,729
N	6,623
Cl	33,541
Zn	15,382
	100,000

Diese beiden Salze entsprechen vollkommen den von Vohl entdeckten Anilin-Verbindungen.

Ich suchte das erste, sowohl wie auch das zweite nach der Vohl'schen Methode direct aus dem Nitrotoluol darzustellen, welches mir ebenfalls gelang. Die Darstellungsweise der Salze direct aus der Nitroverbindung des Toluols ermöglicht die fabrikmässige Bereitung derselben behufs der Farbendarstellung. Werden nämlich diese beiden Salze, wie Vohl angiebt entweder mit salpetersaurem Quecksilberoxyd oder -Oxydul, oder auch mit Arseniksäure oder sonstigen Oxydationsmitteln im Paraffinbade behandelt, so resultiren prächtige Farbstoffe.

Ich komme nun auf das Toluidin selbst wieder zurück. Wir haben gesehen, dass das liquide Toluidin gleich dem krystallinischen zusammengesetzt ist und es war nicht unwahrscheinlich anzunehmen, dass, nachdem diese Basis als Verbindung in krystallinischer Form erhalten worden war, das aus diesen Salzen dargestellte Toluidin krystallisiren würde.

Zu dem Ende wurde in einem Glasretörtchen das Salz mit starker Natronlauge behandelt und das Toluidin durch

Destillation gewonnen. Aber auch hier trat keine Krystallisation ein, wesshalb angenommen werden muss, dass diese Basis in zweierlei Form, also liquid und krystallinisch auftreten kann.

Ich suchte annähernd die Krystallform des Chlorzinktoluidins mikroskopisch zu besimmen und verglich sie mit der entsprechenden Anilin-Verbindung. Das Anilinsalz zeigte sich als schöne rectanguläre, klare Säulen, wohingegen das Toluidinsalz feine, unbestimmbare, fächerartige Krystall-Vegetationen zeigte, die in keiner Weise Aehnlichkeit mit der Form des Anilinsalzes hatten.

Es wurde, um dem Einwurfe zu entgehen, dass die Existenz dieser Salze nur für das liquide Toluidin nachgewiesen wäre, auch aus dem reinen Toluol des Tolubalsams Toluidin dargestellt, welches, wie Muspratt und Hofmann angeben, krystallinisch auftrat Es wurden nun auf ganz dieselbe Weise die Zinkverbindungen mit dieser krystallinischen Basis dargestellt und analysirt, woraus sich die Identität mit Salzen aus dem flüssigen Toluidin ergab. Ebenso stimmten die Löslichkeit und die physikalischen Eigenschaften vollkommen mit ersteren Salzen überein.

Es war von Wichtigheit zu wissen, ob auch andere Basen, die nicht in die Gruppe der Anilin-Reihe und ihrer Homologen gehören, ebenfalls mit dem Chlorzink Verbindungen eingehen. Ich zog desshalb das Strychnin, Morphium, Chinin und Cinchonin in den Bereich meiner Untersuchung.

Verbindungen des Chlorzinks mit Strychnin.

Chlorwasserstoffsaures Chlorzinkstrychnin.

Wird Strychnin in siedendem Alkohol gelöst und zu dieser Auflösung eine alkoholische Lösung von Chlorzink gegeben, so trübt sich die Flüssigkeit stark und es scheidet sich Zinkoxydhydrat ab. Wird die Flüssigkeit, worin sich der Niederschlag gebildet hat, längere Zeit im Sieden erhalten und rasch filtrirt, so scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit ein Salz in perlmutterglänzenden Blättchen ab, die während der Bildung in den herrlichsten prismatischen

Farben irisiren. Dieses Salz erinnert lebhaft an das chlorsaure Kali, welches dieselbe Eigenschaft besitzt. Die Blättchen sind regelmässige, quadratische Tafeln. Da man aber nach dieser Darstellungsweise durch das ausgeschiedene Zinkoxyhydrat, welches Strychnin mit niederreisst, einen bedeutenden Verlust an Strychnin erleidet, so ist es besser, dass man zu der getrübten Flüssigkeit während des Siedens vorsichtig kleine Mengen von Chlorwasserstoffsäure zugiebt, wodurch das Zinkoxydhydrat gelöst wird. Nach der Filtration gesteht fast die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Das Salz wurde, nachdem es mit Weingeist gewaschen worden war, zwischen Filtrirpapier gepresst und an der Luft. resp. im Sonnenlichte getrocket. Beim Erhitzen in einem Probecylinder verflüchtigte sich kein Wasser.

Das bei 100° C. getrocknete Salz lieferte bei drei Chlorbestimmungen:

16,147 p.C.
16,156 p.C.
19,160 p.C.,

also durchschnittlich 16,154 p.C. Chlor.

Drei Zinkbestimmungen ergaben:

7,400 p.C.
7,489 p.C.
7,411 p.C.,

also durchschnittlich 7,433 p.C. Zink.

Die Verbrennungen, welche mit chromsaurem Bleioxyd zur Kohlen- und Wasserstoff- und mit Natronkalk zur Stickstoff-Bestimmung unter den geeigneten Vorsichtsmassregeln ausgeführt wurden, ergaben im Mittel:

C 57,370 p.C.
H 5,276 p.C.
N 6,211 p.C.

Mithin enthielt das Salz in 100 Theilen:

	C	57,370
	H	5,276
	N	6,211
als Verlust	O	7,550
	Cl	16,154
	Zn	7,433
		99,994
Verlust		0,008
		100,000.

Dieser Analyse zufolge besitzt das Salz folgende Formel:

$$(C_{42}H_{22}N_2O_4 + ZnCl) + HCl,$$

welche nach der Berechnung nachstehende procentische Zusammensetzung verlangt:

C	57,474
H	5,246
N	6,388
O	7,299
Cl	16,175
Zn	7,418
	100,000.

Wasserhaltiges chlorwasserstoffsaures Chlorzinkstrychnin.

Dieses Salz kann auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt werden, entweder durch Lösen des Chlorzinkstrychnins in verdünnter Salzsäure, Abdampfen der Lösung bei 100° C. zur Verjagung der überschüssigen Salzsäure und Umkrystallisiren des Salzrückstandes aus Alkohol, oder aber man bringt chlorwasserstoffsaures Strychnin mit neutralem Chlorzink in weingeistiger Lösung zusammen. In beiden Fällen erhält man bei freiwilliger Verdunstung schöne, wasserhelle, glasglänzende Prismen dieses Salzes. Die Krystallform war bei der sehr starken Streifung der Krystalle, die zudem zu Zwillingskrystallen verwachsen waren, nicht genau zu bestimmen, doch scheint, dass die Grundform eine schiefe rhombische Säule ist.

Wurde das Salz längere Zeit bei 130° C. im Luftbade gelassen, so trübten sich die Krystalle an ihren Kanten, pulverisirt in einem Röhrchen erhitzt, gab sich deutlich ein Wassergehalt zu erkennen.

Drei Chlorbestimmungen ergaben wie folgt:

15,429 p.C.
15,508 p.C.
15,499 p.C.;

im Mittel also 15,479 p.C. Chlor.

Die Zinkbestimmungen lieferten:

7,087 p.C.
7,100 p.C.
7,099 p.C.

also im Durchschnitt 7,096 p.C. Zink.

Drei Wasserbestimmungen gaben durchschnittlich 3,899 p.C. Krystallwasser, welches bei 150—160° C. sich vollständig verflüchtigte.

Die Verbrennungen des wasserfreien Salzes mit chromsaurem Bleioxyd, um den Kohlenstoff und Wasserstoff zu bestimmen und die mit Natronkalk zur Bestimmung des Stickstoffs lieferten nachfolgende Resultate:

C 55,199 p.C.
H 5,130 p.C.
N 6,098 p.C.

Das Salz enthielt also in 100 Theilen:

	C	55,199
	H	5,130
	N	6,098
als Verlust	O	6,968
	Cl	15,479
	Zn	7,096
	HO	3,899
		99,869
	Verlust	0,131
		100,000

Aus diesen analytischen Belegen ergibt sich, dass dieses Salz sich von dem vorhergehenden nur durch den Wassergehalt, gleich zwei Atomen, unterscheidet und dass bei ersterem Salze kein Krystallwasser auftrat, weil die Lösung der beiden Substanzen, des Chlorzinks und des Strychnins in Alkohol stattgefunden hatte, wohingegen beim zweiten Salze Wasser durch die zugesetzte Salzsäure oder aber durch wässrigen Weingeist zugebracht worden war.

Es geht diess um so mehr daraus hervor, dass die Mutterlauge des ersten Salzes bei freiwilliger Verdunstung derselben an der Luft, wo also eine Aufnahme von Wasser aus der Atmosphäre stattfinden kann, dieses Salz anschiesst.

Die Formel für das Salz ist:

$$(C_{42}H_{22}N_2O_4 + ZnCl) + HCl + 2\,aq.$$

Nach der Berechnung verlangt dieselbe in 100 Theilen:

C	55,206
H	5,038
N	6,136
O	7,015
Cl	15,537
Zn	7,125
HO	3,943
	100,000

Ein basisches Salz, was dem des Toluidin-Salzes entspricht, scheint nicht zu existiren. Eigenthümlich dabei ist, dass Gerhardt in seinem Lehrbuche angiebt, (Gerhard's Organische Chemie übersetzt von Rudolph Wagner Band 4, pag. 175), dass er chlorwasserstoffsaures Strychnin mit zwei Aequivalenten Krystallwasser erhalten habe und somit dieses Salz einfach chlorwasserstoffsaures Strychnin ist, welches Chlorzink in seine Verbindung aufgenommen hat.

Verbindungen des Chlorzinks mit Morphium.

Chlorzinkmorphium. (*Chlorzinksaures Morphium*).

Wenn man Morphium in Weingeist löst, und die weingeistige Lösung mit Chlorzink versetzt, so scheidet sich Zinkoxydhydrat ab, wesshalb man vorsichtig Salzsäure zusetzt bis Alles gelöst bleibt, filtrirt man die siedende Flüssigkeit, so scheidet sich beim Erkalten das Salz in glasglänzenden Körnern ab. Dasselbe scheint fast ebenso leicht in kaltem wie in siedendem Alkohol löslich zu sein; bei der Vorprüfung gab es Wasser ab, wesshalb auf die Bestimmungen desselben Betracht genommen werden musste.

Drei übereinstimmende Chlorbestimmungen gaben:

15,445 p.C.
15,499 p.C.
15,487 p.C.

also im Mittel 15,477 p.C. Chlor.

Die Zinkbestimmungen, die ich wieder als schwefelsaures Zinkoxyd machte, lieferten:

14,325 p.C.
14,200 p.C.
14,199 p.C.

im Mittel also 14,241 p.C. Zink.

Die Wasserbestimmungen ergaben durchschnittlich 7,786 p.C. Krystallwasser.

Zwei Verbrennungen des wasserfreien Salzes mit chromsaurem Bleioxyd zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs und zwei Stickstoff-Bestimmungen mit Natronkalk gaben:

C 44,629 p.C.
H 4,205 p.C.
N 2,999 p.C.

In 100 Theilen enthielt also das Salz, wie folgt:

	C	44,629
	H	4,205
	N	2,999
als Verlust	O	10,536
	Cl	15,477
	Zn	14,241
	HO	7,786
		99,873
	Verlust	0,127
		100,000

Es wird demnach das Salz folgende Formel haben:

$$C_{34}H_{19}NO_6 + 2ZnCl + 4\,aq.,$$

welche nach der Berechnung folgende procentige Zusammensetzung verlangt:

C	44,641
H	4,158
N	3,064
O	10,506
Cl	15,520
Zn	14,234
HO	7,877
	100,000.

Chlorwasserstoffsaures Chlorzinkmorphium.

Wenn man das vorherige Morphiumsalz in Salzsäure löst, oder wenn salzsaures Morphium mit angesäuertem Chlorzink zusammengebracht wird und man die Lösung dabei im Wasserbade zur Verjagung der überschüssigen Salzsäure zur Trockne verdampft, die rückständige Salzmasse, die eine dunkelbraune Farbe angenommen hat, in Weingeist löst und die Lösung zur Krystallisation bringt, so erhält man obengenannte Chlorzinkverbindung des Morphiums in kleinen undeutlichen Krystallen. Dieselben sind in Wasser leicht und in Weingeist schwer löslich; unter dem Mikroskop konnte die Krystallform nicht bestimmt werden.

Das Resultat der Chlorbestimmungen war:

12,927 p.C.
12,799 p.C.
12,898 p.C.;

mithin durchschnittlich 12,878 p.C. Chlor.

Die Zinkbestimmungen lieferten:

11,921 p.C.
11,845 p.C.
11,799 p.C.;

also durchschnittlich 11,855 p.C. Zink.

Die Wasserbestimmungen ergaben im Mittel 22,987 p.C.

Zwei Verbrennungen, welche mit dem wasserfreien Salze gemacht wurden, gaben:

C 37,098 p.C.
H 3,542 p.C.
N 2,498 p.C.

Das Salz enthielt also in 100 Theilen:

	C	37,098
	H	3,542
	N	2,498
als Verlust	O	8,968
	Cl	12,878
	Zn	11,855
	HO	22,987
		99,846
Verlust		0,154
		100,000.

Die Formel des Salzes lässt sich demnach folgendermassen ausdrücken:

$$C_{34}H_{19}NO_6 + 2ZnCl + 14\,aq.$$

Nach der Berechnung verlangt dieselbe in 100 Theilen:

C	37,295
H	3,473
N	2,560
O	8,778
Cl	12,966
Zn	11,893
HO	23,035
	100,000.

Verbindungen des Chlorzinks mit den Chinabasen. — Verbindungen des Chlorzinks mit Chinin.

Chlorwasserstoffsaures Chlorzinkchinin.

Eine alkoholische Lösung von reinem Chinin, welche man mit Chlorzink versetzt, ergiebt sofort einen Niederschlag von Zinkoxydhydrat (vielleicht auch eines basischen Salzes). Man setzt vorsichtig soviel Salzsäure zu, dass der Niederschlag eben verschwindet. Nachdem die siedende

Flüssigkeit filtrirt ist, setzt sich beim Erkalten ein in feinen, plattgedrückten Prismen auftretendes Salz ab; unter dem Mikroskop scheinen es quadratische, plattgedrückte Säulen zu sein.

Bei der Vorprüfung ergab dieses Salz einen Wassergehalt und betrug derselbe, zufolge dreier Wasserbestimmungen im Luftbade bei 120° C.:

3,699 p.C.
3,730 p.C.
3,719 p.C.;

also im Durchschnitt 3,716 p.C. Krystallwasser.

Die Chlorbestimmungen lieferten:

21,824 p.C.
21,934 p.C.
21,799 p,C.;

im Mittel also 21,853 p.C. Chlor.

Drei Zinkbestimmungen ergaben:

6,555 p.C.
6,625 p.C.
6,699 p.C.

mithin durchschnittlich 6,627 p.C. Zink.

Die Verbrennungen des wasserfreien Salzes ergaben im Durchschnitt:

C 49,989 p.C.
H 5,100 p.C.
N 5,789 p.C.

Das Salz enthielt somit in 100 Theilen:

	C	49,989
	H	5,100
	N	5,789
als Verlust	O	6,631
	Cl	21,853
	Zn	6,627
	HO	3,716
		99,705
Verlust		0,295
		100,000

Aus diesen Resultaten ergiebt sich folgende Formel für das Salz:

$$(C_{40}H_{24}N_2O_4 + ZnCl) + 2HCl + 2\,aq.,$$

wonach sich die procentische Zusammensetzung folgendermassen berechnet:

C	50,005
H	5,000
N	5,836
O	6,668
Cl	22,029
Zn	6,735
HO	3,727
	100,000.

Saures chlorwasserstoffsaures Chlorzinkchinin.

Wenn das eben beschriebene Salz in verdünnter Salzsäure gelöst wird, oder wenn man Chlorzink mit angesäuertem chlorwasserstoffsauren Chinin in siedender alkoholischer Lösung zusammenbringt, so erhält man saures chlorwasserstoffsaures Chlorzinkchinin. Dasselbe ist ziemlich leicht löslich, sowohl in Wasser, als auch in Alkohol und krystallisirt in feinen Nadeln, welche concentrisch gruppirt, wawelitähnliche, kugelige Krystall-Anhäufungen bilden. Bei der Vorprüfung gab sich ein Wassergehalt zu erkennen, welcher durch drei Bestimmungen:

5,000 p.C.
4,999 p.C.
5,127 p.C.,

mithin im Durchschnitt zu 5,042 p.C. ermittelt wurde.

Den Chlorgehalt, als Chlorsilber bestimmt, fand ich durch drei übereinstimmende Analysen zu

26,778 p.C.
26,824 p.C.
26,813 p.C.,

also im Mittel zu 26,815 p.C.

Das Zink, welches als schwefelsaures Zinkoxyd bestimmt wurde, gab durchschnittlich 6,120 p.C.

Die Verbrennungen, welche mit dem wasserfreien Salze gemacht wurden und zwar zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs mit chromsaurem Bleioxyd, zur Bestimmung des Stickstoffs mit Natronkalk, lieferten im Mittel an:

C 45,693 p.C.
H 4,687 p.C.
N 5,121 p.C.

Diesen Analysen zufolge enthält demnach das Salz in 100 Theilen:

	C	45,693
	H	4,687
	N	5,121
als Verlust bestimmt	O	6,390
	Cl	26,805
	Zn	6,120
	HO	5,042
		99,858
	Verlust	0,142
		100,000.

Hieraus berechnet sich folgende Formel:

$$(C_{40}H_{24}N_2O_4 + ZnCl) + 3HCl + 3\ aq.$$

Nach der Berechnung verlangt dieselbe folgende procentische Zusammensetzung:

C	45,844
H	4,585
N	5,350
O	6,112
Cl	26,845
Zn	6,155
HO	5,109
	100,00.

Verbindungen des Chlorzinks mit Chinchonin.

Chlorwasserstoffsaures Chlorzinkcinchonin.

Dieses Salz wird dargestellt, indem man Cinchonin in alkoholischer Lösung mit Chlorzink zusammenbringt und vorsichtig Salzsäure hinzugefügt, bis sich der gebildete Niederschlag von Zinkoxydhydrat beinahe vollständig in der Siedehitze gelöst hat. Man filtrirt und beim Erkalten krystallisirt alsdann das Salz in feinen, glänzenden Körnern heraus. Die Krystallform scheint die des entsprechenden Chininsalzes zu sein.

Bei der Vorprüfung ergab sich ein Wassergehalt, der bei 100° C. sich nicht verflüchtigte, wohl aber im Luftbade bei 120—130° C.

Die Wasserbestimmung ergab bei drei Analysen:

3,800 p.C.
3,799 p.C.
3,846 p.C.

also im Durchschnitt 3,815 p.C. Krystallwasser.

Der Chlorgehalt des Salzes lieferte bei drei Bestimmungen:

22,699 p.C.
22,752 p.C.
22,701 p.C.

also im Mittel 22,718 p.C.

Das Zink, welches als schwefelsaures Zinkoxyd nach der oben erwähnten Methode bestimmt wurde, ergab:

6,899 p.C.
6,943 p.C.
6,932 p.C.

also durchschnittlich 6,925 p.C.

Die Verbrennungen des bei 120° C. getrockneten Körpers wurden zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs mit chromsaurem Bleioxyd und zur Bestimmung des Stickstoffs mit Natrokalk ausgeführt.

Es wurde im Durchschnitt gefunden:

C 51,199 p.C.
H 5,666 p.C.
N 5,899 p.C.

Demnach hatte das Salz folgende procentische Zusammensetzung.

	C	51,199
	H	5,666
	N	5,899
als Verlust bestimmt	O	3,617
	Cl	22,718
	Zn	6,924
	HO	3,815
		99,839
	Verlust	0,161
		100,00.

Es wird sich demnach die nachfolgende Formel als die dieses Salzes aufstellen lassen:

$$(C_{40}H_{24}N_2O_2 + ZnCl) + 2HCl + 2\,aq.$$

Die procentische Zusammensetzung berechnet sich nach derselben wie folgt:

C	51,389
H	5,566
N	5,997
O	3,427
Cl	22,778
Zn	6,965
HO	3,876
	100,000.

Saures chlorwasserstoffsaures Chlorzinkcinchonin.

Wenn man das vorherige Salz in verdünnter Chlorwasserstoffsäure löst, oder wenn chlorwasserstoffsaures Cinchonin mit Chlorzink und überschüssiger Salzsäure zusammengebracht wird und man die Lösung im Wasserbade zur Verjagung der überschüssigen Salzsäure zur Trockne abdampft und den Salzrückstand in Weingeist löst, so krystallisirt dieses saure Salz in schönen glänzenden Nadeln heraus; unter dem Mikroskop erkannte man sofort, dass es schiefe, in das rhombische System gehörende Säulen sind. — Die Vorprüfung ergab einen Wassergehalt, der sich bei 100° C. nicht, wohl aber bei 120° C. vollständig verflüchtigte.

Drei übereinstimmende Analysen lieferten einen Wassergehalt von:

2,000 p.C.
1,800 p.C.
1,799 p.C.

also im Durchschnitt 1,867 p.C.

Das Resultat der Chlorbestimmungen war:

28,599 p.C.
38,672 p.C.
28,611 p.C.

also im Mittel 28,694 p.C. Chlor.

Die Zinkbestimmungen ergaben:

6,499 p.C.
6,537 p.C.
6,499 p.C.

also durchschnittlich 6,512 p.C. Zink.

Das entwässerte Salz wurde mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt und der Stickstoff desselben durch Verbrennen mit Natronkalk bestimmt. Das Mittel aus zwei Analysen war:

C 48,444 p.C.
H 5,511 p.C.
N 5,599 p.C.

Es ergiebt sich sonach die Zusammensetzung in 100 Theilen, wie folgt:

	C	48,444
	H	5,511
	N	5,599
als Verlust bestimmt	O	3,355
	Cl	28,694
	Zn	6,512
	HO	1,867
		99,982
Verlust		0,018
		100,000

Aus dieser Zusammensetzung berechnet sich folgende Formel:

$$(C_{40}H_{24}N_2O_2 + ZnCl) + 3HCl + aq.;$$

diese erfordert nach der Berechnung nachstehende procentische Zusammensetzung:

C	48,546
H	5,461
N	5,664
O	3,238
Cl	28,692
Zn	6,579
HO	1,820
	100,000

Aus der Existenz obiger Salze geht klar hervor, dass das Chlorzink eine grosse Verwandtschaft zu den organischen Basen hat und in dieser Hinsicht mit den betreffenden Platin-, Palladium-, Gold- und Quecksilber-Salzen übereinstimmt.

In einer Beziehung sind jedoch diese Zinkverbindungen mehr den Quecksilber-Verbindungen entsprechend, insofern das Chlorzink mehrfache Verbindungen zu ein und mehreren Aequivalenten eingeht. — DiejenigenBasen, welche das Chlorzink nicht zersetzen d. h. kein Zinkoxydhydrat ausscheiden, treten im Allgemeinen zu wasserfreien Verbindungen mit dem Chlorzink zusammen; ich verweise nur auf die Verbindungen des Anilins und Toluidins mit dem Chlorzink, bei welchen sowohl die einfachen Verbindungen des Metallchlorids mit der Basis, wie auch die chlorwasserstoffsauren Verbindungen erstgenannter Salze wasserfrei auftreten. Diese Chlorzink-Verbindungen werden in höherer Temperatur, wie wir gesehen haben zerlegt und zwar bildet sich, wenn die Basis flüchtig war, bei starkem Erhitzen

die Chlorverbindung der Basis, welche entweicht; gleichzeitig jedoch tritt auch die Basis frei auf und der Rückstand enthält Zinkoxyd.

Bei den Verbindungen des Chlorzinks mit den nicht flüchtigen Basen habe ich die Zersetzungsproducte durch Wärme nicht studirt; es ist aber anzunehmen, da das Chlorzink wasserbildend oder wasseranziehend wirkt, dass interessante Producte, vielleicht chlorhaltige Basen durch die trockne Destillation dargestellt werden können; auch kann vielleicht die Existenz dieser Chlorzink-Verbindungen bei der Darstellung der Alkaloide nützlich sein.

XXII.
Ueber die Weingährung.

Die Frage über die *Assimilation des Stickstoffs aus Ammoniaksalzen während der alkoholischen Gährung*, welche von Millon gegen Pasteur verneint, von Duclaux dagegen bejaht war, hatte eine Erwiederung Millon's hervorgerufen, welche die Sorgfalt von Duclaux' Experimenten bemängelte (s. dies. Journ. **93**, 11.) Gegen diese Erwiederung tritt Duclaux von Neuem für seine früheren Angaben in die Schranken und sucht sie durch ein wiederholtes quantitatives Experiment zu erhärten. (Compt rend. **59**, p. 450.)

Der Verf. hat neuerdings die Lücke in seinen früheren Versuchen ausgefüllt, indem er nämlich den directen Verbleib des Stickstoffs vom zerlegten Ammoniaksalz in den Albuminstoffen des Gährungsrückstandes nachgewiesen. Der Verlauf des Experimentes war folgender.

Es wurden 40 Grm. Candiszucker, 15 Grm. (= 2,501 trockne) frische Bierhefe, 1 Grm. weinsaures Ammoniak und 500 Grm. Wasser in Gährung versetzt, so dass die entweichende Kohlensäure durch einen Kugelapparat mit verdünnter Schwefelsäure passiren musste, etwa mit der Geschwindigkeit von 3 C.C. Gas pro Minute.

Als die Flüssigkeit nach 7 Tagen abgegohren hatte,

destillirte man die verdünnte Schwefelsäure des Kugelapparats mit Magnesia und bestimmte das in titrirter Schwefelsäure aufgefangene Destillat mit Kalkwasser aus, wobei sich ergab, dass die Schwefelsäure *keine Spur Ammoniak* aufgenommen hatte.

Von dem Ammoniakgehalt (0,282 Grm.) des angewandten weinsauren Salzes fanden sich bei der Destillation der abgegohrenen Flüssigkeit über Magnesia noch 0,084 Grm. unzersetzt vor, es waren also 0,198 = 0,106 Stickstoff verschwunden und diese waren in den übrigen Bestandtheilen des Gährungsrückstandes zu suchen. Zu diesem Zwecke analysirte nun der Verf. die Hefe wieder, von welcher er vorher den Stickstoffgehalt ermittelt hatte und weiterhin auch die in Lösung befindlichen Albuminstoffe. Die letzteren sind nicht direct abscheidbar, sondern man muss am zweckmässigsten die Flüssigkeit mit Ueberschuss von Magnesia eindampfen, den pechartigen Rückstand damit durchkneten und langsam Tage lang trocknen, dann bestimmt sich der Stickstoff darin leicht.

Die Hefe, welche in obigem Versuche angewendet worden, hatte einen Stickstoffgehalt vor der Gährung von 0,215 Grm., nachher von 0,148 Grm. Die Albuminstoffe enthielten 0,170 Grm. Stickstoff. Es ergab sich also als Summe des letzteren 0,318 Grm. Es hätten aber 0,215 + 0,106 = 0,321 Grm. erhalten werden sollen. Das Deficit ist so unbedeutend, wie es derartige Versuche stets mit sich zu bringen pflegen und das Resultat bestätigt also die Behauptung Pasteur's und des Verf., dass der grösste Theil des Stickstoffs aus dem weinsauren Ammoniak zur Bildung von Eiweissstoffen assimilirt wurde.

XXIII.

Ueber die Weingährung.

Im weiteren Verlauf seiner schon früher (s. dies. Journ. 93, 168) mitgetheilten Beobachtungen über die Weingährung hat A. Béchamp seine Forschungen über den Ur-

sprung der Fermente des Weins fortgesetzt (Compt. rend. **59**, p. 626).

Die Mittheilungen darüber verbreiten sich auch über die von Maumené in Zweifel gezogene Annahme des Verf., dass die vorhandenen verschiedenen Fermente Theil haben an dem Bouquet des bei der Gährung entstehenden Products.

Zunächst also bestätigte der Verf. seine früheren Beobachtungen über die Anwesenheit verschieden gestalteter Fermente in abgegohrenem Wein, nämlich der sphärischen und elliptischen Kügelchen und der lang ausgezogenen Individuen. Hierauf überzeugte er sich, dass die Trauben sammt Zubehör nicht nur die Keime jener Fermente, sondern die Kügelchen selbst schon mit sich führen, und dass demnach zur Einleitung einer Weingährung die Anwesenheit von Sauerstoff durchaus nicht erforderlich sei. Diess lehrten folgende Versuche.

Eine Anzahl Kolben wurden mit 20proc. Zuckerlösung gefüllt und durch einen doppelt durchbohrten Kork verschlossen, welcher in seinen Löchern ein tiefes in die Lösung reichendes und ein eben in die Flasche einmündendes Glasrohr trug. Durch das erste Glasrohr leitete man Kohlensäure ein, welche nach Durchgang durch die Lösung durch das zweite wieder entweicht, so dass man völlig frei von Sauerstoff die Atmosphäre herstellen konnte.

Die Zuckerlösung in allen Kolben wurde eine zeitlang gekocht und dann in einem Strom Kohlensäure erkalten gelassen. Während die Kohlensäure noch durchströmte, brachte der Verf. im Weinberg selbst etwa 200 Grm. ganz unversehrte Weinbeeren mit ihren kleinen Reben in die einen Kolben, Kämme oder Weinblätter in die anderen und liess nach Verschluss des Gefässes noch eine zeitlang Kohlensäure durchströmen. Bald begann die Gährung und man sah die Kohlensäure sich von gewissen Punkten der Weinbeeroberfläche oder des Stiels entwickeln. Nach einem Monat hatte sich ein leichter Absatz in jedem Kolben gebildet und dieser bestand aus den oben erwähnten Kügelchen, unter denen manchmal die elliptischen, manchmal die sphärischen vorherrschten. Wenn man die unverletzt gebliebenen

Beeren äusserlich abkratzte, liessen sich dieselben Organismen leicht loslösen. Bei einer 640maligen linearen Vergrösserung konnte man keine anderen organisirten Producte, vorzüglich keine sich bewegenden Thierchen wahrnehmen.

Wurden in obigem Versuch statt gesunder Weinbeeren solche mit Oidium befallene genommen, so trat die Gährung viel schneller und lebhafter ein, es bildeten sich auch dieselben Fermente, aber ausserdem noch eine Menge anderer Organismen, namentlich Vibrionen, die gleichfalls in denjenigen Versuchen auftraten, wo man statt der Beeren die Kämme oder Blätter des Weinstocks eingeführt hatte.

Diese Experimente lehren demnach, dass die Luft, um den Gährungsprocess einzuleiten durchaus nicht erforderlich ist, wie Gay-Lussac behauptet, sondern dass die Trauben auf ihrer äusseren Oberfläche, ferner auf den Stielen und Kämmen, die normalen Fermente mit sich führen, dass aber die Stiele, Kämme und trockne Trauben accidentelle Fermente anderer Art tragen, die andere Organismen und möglicher Weise solche für die Weingährung unheilvolle entstehen lassen.

Dass in der That die Keime oder Fermente auf der reifen Beerenoberfläche sitzen, kann man leicht darthun, wenn man von letzterer die wachsartige Hülle abkratzt und unter dem Mikroskop beobachtet.

Es finden sich dann dieselben organisirten Formen wie in den im ersten Versuch beschriebenen Fermentenabsatz vor, nur viel kleiner.

Es darf also bei der Weinbereitung unbeschadet des regelmässigen Beginns und Verlaufs der Gährung der Zutritt der Luft von Anfang bis zu Ende ganz abgesperrt werden, wenn es sich etwa zeigen sollte, dass von einem gewissen Zeitpunkte ab derselbe für den zu bildenden Wein gefährlich wird, und wenn etwa die nöthigen Fermentkeime aus der Luft erwartet werden müssten, weil die gebildeten Trauben sie nicht besassen. Aber dann läuft man Gefahr ausser diesen Keimen auch noch andere in den Saft hineinzubekommen, die zwar auch alkoholische Gährung veranlassen, weiterhin aber zu den unter den Krank-

heiten des Weins beschriebenen Erscheinungen führen (s. dies. Journ. **93**, 171.)

Der Verf. beharrt noch jetzt Maumené gegenüber darauf, dass die sich entwickelnden Organismen im filtrirten, unfiltrirten und durch Thierkohle entfärbten Most derselben Traube ungleich sind und in Folge dessen Weine von verschiedenem Bouquet und Geschmack entstehen.

XXIV.
Ueber neue lösliche Fermente.

Bekanntlich findet, wenn in einer Rohrzuckerlösung Schimmelbildung eintritt, eine Intervertirung (Modificirung) des Zuckers statt, ebenso, wenn Hefe oder (wie Mitscherlich operirte) das von Hefe abfiltrirte Wasser mit Zuckerlösung vermischt wird. Die Substanz, welche im Fall der Schimmelbildung als Ferment auftritt, hat A. Béchamp (Compt. rend. **59**, p. 496) zu isoliren versucht und sie mit dem Namen *Zymase* belegt. Dieselbe ähnelt in ihrer Wirkung derjenigen der Diastase auf Stärkemehl, aber sie macht keinen Stärkekleister flüssig und verwandelt ihn weder in Dextrin noch Zucker; auch auf Glukoside ist sie ohne Wirkung. Bei 60—70° wird ihre Fermentationskraft völlig zerstört.

Eine ältere Bemerkung Dumas', dass die nicht grünen, aber sonst gefärbten Pflanzenbestandtheile die Rolle eines Ferments spielen können, brachte den Verf. auf die Vergleichung der Schimmelbildungen mit dergleichen Pflanzenbestandtheilen und veranlasste ihn zu Versuchen, die Zymase auch in den letzteren aufzusuchen, um zu sehen, ob sie mit der in den Schimmelbildungen vorhandenen identisch sei oder nur analog. Das Verfahren für die Isolirung der Zymase war dasselbe, welches Payen und Persoz für die Gewinnung der Diastase empfohlen haben: Ausziehen mit Wasser, Fällen durch Alkohol, Lösung des mit Alkohol ausgewaschenen Niederschlags in Wasser und Wiederfällung mit Alkohol.

Um nachzuweisen, dass ein Pflanzenbestandtheil, z. B. Blumenblätter, Zymase enthalte, zerquetscht man ihn, presst den Saft aus und setzt von diesem die eine Hälfte zu einer Rohrzuckerlösung von bekanntem Gehalt, welche bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt, die andere kocht man auf und setzt sie zu einer ganz gleichen Rohrzuckerlösung. In beiden wird sogleich die Ablenkung im Polarisationsapparat, welche gleich ist, ermittelt und dann lässt man beide (nach Zusatz von 2 Tropfen Kreosot zu jeder) stehen. Im Verlauf von einigen Tagen bemerkt man, dass in der mit aufgekochtem Saft versetzten Zuckerlösung die Ablenkung constant bleibt, in der andern aber vermindert sie sich schnell und geht zuletzt nach links über.

Ein Saft aus den Blumenblättern von Robinia viscosa (10 C.C.) mit 20 Grm. Zucker und Wasser auf 100 C.C. Volum gebracht, zeigte in dem nicht gekochten Theil eine Verminderung der Drehung von 29,52° r., auf 28,8° r. in 24 Stunden, auf 4,8° l. nach 20 Tagen.

Der Saft aus den rothen Bracteen der Bougainvillea spectabilis vermindert unter gleichen Bedingungen wie vorher die Ablenkung von 14,7° r. auf 11,52° r. in 72 Stunden.

Der Saft der Blumenblätter von Papaver Rhoeas (der Klatschrose, Feldmohn) reducirte die Ablenkung in 14 Tagen von 29,04° r. auf 9,6° r. Bei 40—50° war die Einwirkung viel schleuniger als bei gewöhnlicher Temperatur.

Da muthmasslicher Weise die Früchte ebenfalls, wie die Blumenblätter ein Ferment enthalten mochten, so hat der Verf. mehrere derselben in dieser Absicht untersucht, und ist bei mehrfachem fruchtlosen Bemühen doch in den Früchten des weissen Maulbeerbaums auf das gesuchte Ferment gestossen. Dieses ist besonders merkwürdig, weil es gleichzeitig die Eigenschaften des Ferments der Blumenblätter und die der Diastase besitzt, denn es verwandelten 0,05 Grm. (trocken) derselben 4 Grm. Stärke, mit 80 C.C. Wasser zu Kleister gekocht in 15—20 Minuten bei +50° völlig in gelöste Masse, die aus Stärke, Dextrin und ein wenig Traubenzucker bestand.

Ferner modificirten 0,08 Grm. feuchtes Ferment die Lösung von 10 Grm. Rohrzucker von 14,7° r. Ablenkung

in 36 Stunden auf 3,84° r. und in 6 Tagen auf 4,8° l. Von der Diastase unterscheidet sich das Maulbeerfrucht-Ferment durch viel grössere Langsamkeit in Bezug auf die Verwandlung der Stärke in Zucker.

Wegen des Unterschieds in der fermentirenden Wirkung zwischen dem zuletzt und dem zuerst erwähnten Ferment schlägt der Verf. einen besonderen Namen für das Maulbeerferment vor und nennt es *Morozymase*. Da er aber auch bemerkt zu haben meint, dass die Wirkung des Ferments aus den Blumenblättern und Bracteen viel langsamer sei, als die der Zymase aus den Schimmelbildungen, so bezeichnet er die vorgenannte mit dem Namen *Anthozymase*.

Es giebt demnach dreierlei Zymase-Fermente von denen der Verf. die Morozymase, auf die oben erwähnte Art gewonnen, auf kleine Platten gestrichen und völlig an der Luft getrocknet, lange Zeit aufbewahrt hat, ohne dass sie ihre Wirkung verloren hätte.

XXV.

Notizen.

1) Ueber das Athmen der Blüthen.

Die Reihe von Versuchen, welche Cahours über diesen Gegenstand angestellt hat (Compt. rend. **58**, 1206) haben zu den nachstehend verzeichneten Resultaten geführt. Die Mittheilungen darüber sind indess leider nicht wie die früheren desselben Verf. über das Athmen der Früchte (s. dies. Journ. **93**, 5) von exacten Zahlen, auch nicht von der Beschreibung der Versuchsmethoden begleitet, welche Lücke man vielleicht in spätern Aufsätzen ausgefüllt zu werden erwarten darf.

Die Sätze, welche der Verf. heraushebt sind folgende:

1) Jede Blume nimmt aus einem begrenzten Volum normaler Luft Sauerstoff auf und giebt dafür Kohlensäure ab in wechselnden Verhältnissen, gleichgültig ob diese Blume Geruch besitzt oder nicht.

2) Unter fast gleichen Bedingungen des Versuchs nimmt die ausgehauchte Menge der Kohlensäure mit der steigenden Temperatur zu.

3) Im Allgemeinen ist für ein gleiches Gewicht Blumen desselben Stamms die ausgehauchte Kohlensäuremenge etwas grösser im Licht als in völliger Dunkelheit; doch in einigen Fällen ist sie nahezu dieselbe.

4) Wird die normale Luft durch reinen Sauerstoff ersetzt, so werden die beobachteten Unterschiede nur auffallender.

5) Die Blume im Beginn ihrer Entwicklung (als Knospe) entwickelt etwas mehr Kohlensäure als die völlig aufgeblühte, was man aus stärkerer Vegetationskraft erklären mag.

6) In einem indifferenten Gas, wie Stickstoff oder Wasserstoff haucht jede Blume ein wenig Kohlensäure aus.

7) Das Pistill und die Staubfäden verzehren die grösste Menge Sauerstoff und entwickeln die grösste Menge Kohlensäure.

---

2) Synthese des Benzoylchlorürs und der Benzoësäure.

Von Th. Harnitz-Harnitzky.

(Compt. rend. t. 58, p. 748.)

Die der Essigsäure und Benzoësäure homologen Säuren spalten sich bekanntlich bei Destillation mit überschüssigem Alkali, Kalk oder Baryt, in Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff, welcher 1 At. Kohlenstoff weniger enthält als die angewendeten Säuren. $C_nH_mO_2 = C_{n-1}H_m + CO_2$. Die Essigsäure giebt z. B. unter diesen Umständen Kohlensäure und Sumpfgas, die Benzoësäure liefert Kohlensäure und Benzol.

Der Verf. versuchte die umgekehrte Reaction, nämlich die Kohlenwasserstoffe wieder mit Kohlensäure zu verbinden und bemühte sich dabei gleichzeitig die Analogien zu bestätigen, welche zwischen den Kohlenwasserstoffen der beiden Reihen C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n-6} stattfinden.

Zu diesem Zwecke liess der Verf. Kohlenoxychlorür,

das zweite Chloranhydrid der Kohlensäure, auf die Dämpfe von Benzol einwirken, indem er reines Oxychlorür in eine erhitzte, dem Sonnenlichte ausgesetzte Retorte treten liess, in die gleichzeitig die Dämpfe von Benzol eingeleitet wurden. Beide Stoffe wirken nur aufeinander ein, wenn das Benzol dampfförmig ist; während der Reaction entwickelt sich stets Chlorwasserstoffsäure.

Das Product wurde durch Destillation im Wasserbade vom unveränderten Benzol getrennt; es destillirte zwischen 195 und 200°. Durch eine zweite Destillation wurde ein bei 198° siedendes Product erhalten, welches durchdringend riecht, Augen und Lungen stark angreift und mit leuchtender, sehr stark russender und grünlicher Flamme brennt. In Wasser sinkt diess Product unter und verwandelt sich dabei allmählich in eine krystallinische Masse.

Diese krystallinische Masse löst sich sehr wenig in kaltem, viel reichlicher in kochendem Wasser und schiesst daraus beim Erkalten in langen Krystallen an, die bei 121,5° schmelzen, sehr leicht ein krystallinisches Sublimat geben was Benzoësäure war, wie das Aussehen des charakteristisch krystallisirten Kalksalzes und die Analyse des Silbersalzes bewiesen. Gef. 47,08 Ag; ber. 47,16.

Die oben erwähnte aus dem Kohlenoxychlorür und den Benzoldämpfen entstehende Flüssigkeit war demnach Chlorbenzoyl, wie diess auch der Siedepunkt und das Verhalten gegen Wasser bestätigen. Die daraus entstehende Säure ist Benzoësäure und nicht Salylsäure, was sich aus ihrem Schmelzpunkte und der Krystallform des Kalksalzes ergiebt. Die Salylsäure schmilzt bei 119°, die Benzoësäure bei 121°; der benzoësaure Kalk krystallisirt in federbartartigen, der salylsaure in warzigen Krystallen.

Die stattfindenden Reactionen werden durch die Gleichungen ausgedrückt:

$$C_6H_6 + COCl_2 = HCl + C_7H_5OCl \text{ (Benzoylchlorür)}$$

$$C_7H_5OCl + H_2O = HCl + C_7H_6O_2 \text{ (Benzoësäure).}$$

Da nun Berthelot durch Reaction von Schwefelkohlenstoff auf Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Kupfer das Aethylen erhielt und dieses mittelst Schwefelsäure zunächst in gewöhnlichen Alkohol, dann in Benzol umwan-

delte und da, wie in dieser Abhandlung nachgewiesen wurde, das Benzol in Benzoylchlorür und dieses in Benzoësäure übergeführt werden kann, so kann man sagen, dass es gelungen ist, einen an Kohlenstoff reichen organischen Körper, die Benzoësäure, aus rein unorganischen Elementen zusammen zu setzen.

Der Verf. ist im Laboratorium von Würtz damit beschäftigt durch Reaction des Kohlenstoffoxychlorürs auf die mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe Toluol, Xylol, Cumol, Cymol etc. die der Benzoësäure homologen Säuren darzustellen.

---

3) Wirkung der Aldehyde auf die Amine.

Beim Erhitzen des Gemenges von trocknem Amylamin mit Oenanth- oder Benzoëaldehyd tritt nach H. Schiff (Compt. rend. t. **60**, p. 32) Wasser aus und es entstehen zwei neue Diamide.

Diönanthyliden-Diamylamin $$N_2\left\{\begin{matrix} C_7H_{14} \\ C_7H_{14} \\ 2 C_5H_{11} \end{matrix}\right. = C_{24}H_{50}N_2.$$

Ditoluyden-Diamylamin $$N_2\left\{\begin{matrix} C_7H_6 \\ C_7H_6 \\ 2 C_5H_{11} \end{matrix}\right. = C_{24}H_{34}N_2.$$

Sie sind ölige Flüssigkeiten, unlöslich in Wasser und zeigen keine basischen Eigenschaften. In höherer Temperatur bräunen sie sich und destilliren unter schwacher Zersetzung.

Das Coniin erhitzt sich kaum mit den Aldehyden, aber es tritt doch Wasser aus. Mit Essigsäure-, Acryl- und Oenanthsäurealdehyd erhält man sehr dichte Flüssigkeiten, welche sich nicht mit Säuren verbinden. Die Essigsäure- und Acrylsäurederivate bilden Platinchloriddoppelsalze.

Die aromatischen Aldehyde geben bei Behandlung mit Ammoniak die Hydramide, welche man als tertiäre Diamide der Aldehydreihe betrachtet. Sie sind bekanntlich von Bertagnini durch Erhitzen in die tertiären Diamine der Glykolreihe (Amarin, Anisin) umgewandelt worden.

Behandelt man Anisol mit trocknem Ammoniak so tritt

unter starker Erwärmung Wasser aus und es entsteht eine ölige Flüssigkeit:

$$\text{Triönanthyliden-Diamid } N_2\begin{cases} C_7H_{14} \\ C_7H_{14} \\ C_7H_{14} \end{cases} = C_{21}H_{42}N_2.$$

Dieses Amid verbindet sich weder mit Säuren, noch mit metallischen Chlorüren. Es besitzt eine auffallende Beständigkeit, denn es destillirt ohne Zersetzung über 400°. Dabei bräunt es sich, liefert aber keine dem Amarin ähnliche Basen. Aehnlich verhält sich das Valeriansäurealdehyd.

Der Verf. hat auch noch andere Amine der Wirkung der Aldehyde ausgesetzt und dabei gefunden, dass immer der typische Wasserstoff der Basen vollständig durch den Sauerstoff der Aldehyde verdrängt und ersetzt wird durch die Rückstände der letzteren. Die Aldehyde bieten also ein neues und viel bequemeres Mittel dar, die Anzahl der Aequivalente typischen Wasserstoffs zu bestimmen. Diese Reaction ist sehr gut bei Wirkung des Jodwasserstoff- oder Bromwasserstoffäther, weil diese für jedes Aequivalent Wasserstoff eine neue Behandlung erfordern, während bei Anwendung der Aldehyde ein einzige genügt. In vielen Fällen könnte man selbst die Zahl der Aequivalente typischen Wasserstoffs durch einen einzigen volumetrischen Versuch bestimmen, wenn man sich des reinen Oenanthols und einer in $\frac{1}{20}$ C.C. getheilten Bürette bedient. Man setzt zur schwach erhitzten Base so lange Oenanthol bis keine Wasserausscheidung mehr erfolgt.

---

4) Ueber die Cyanüre des Kupfers und einige ihrer Verbindungen.

Von A. Lallemand.

(Compt. rend. t. 58, p. 750.)

In einer Lösung des Niederschlags, den Cyankalium mit Kupferoxydsalzen giebt, in überschüssigem Cyankalium hatten sich Krystalle eines sehr schönen violeten Salzes gebildet, dessen künstliche Darstellung mir Veranlassung zum

Studium einiger noch nicht beschriebenen Cyankupferverbindungen gab.

Es sind vom Kupfer zwei Cyanverbindungen bekannt: das Cyanür und das Cyanid, dem Oxydul und Oxyd entsprechend.

Das Cyanid CuCy, ist ein sehr unbeständiger Körper, man erhält es nur dann im reinen Zustande, wenn man frisch gefälltes Oxyd und Blausäure zusammenbringt; es bildet ein grünes amorphes Pulver, das unter 100^0 sehr reines Cyan entwickelt und einen weissen Rückstand von Cyanür hinterlässt.

Das Kupfercyanür, Cu_2Cy, welches im Aeusseren Aehnlichkeit mit dem Chlorür hat, ist eine Substanz von grosser Beständigkeit; es schmilzt unter der Rothglühhitze und zersetzt sich nur in heller Rothgluht. Es ist in Ammoniak bekanntlich löslich, die Lösung wird an der Luft schnell dunkelbraun; mit alkalischen Cyanüren giebt es krystallisirte Doppelcyanüre von der allgemeinen Formel $CyM,2Cu_2Cy$, welche sehr wenig löslich in der Kälte, aber löslich in der Wärme sind.

Das Kalium- und das Ammoniumdoppelsalz besitzen dieselbe Krystallform (gerade vierseitige Prismen), und ihre wässrige Lösung giebt mit vielen neutralen Salzen ähnliche Niederschläge, wie diess Kaliumeisencyanür thut, indem an die Stelle des Alkalis ein anderes Metall tritt. So geben z. B. Quecksilberoxydsalze einen weissen, Silbersalze einen bläulich-grauen, Kupferoxydsalze einen grünen Niederschlag, der die Formel hat $CuCy,2Cu_2Cy$.

Aber trotzdem darf man diese Alkali-Doppelverbindungen nicht mit dem Kaliumeisencyanür in eine Reihe stellen, denn selbst die schwächsten Säuren zersetzen dieselben unter Abscheidung von Kupfercyanür.

Die Unbeständigkeit der Kupfercyanide und die geringe Löslichkeit der Verbindungen, welche das Cyanür mit den Alkalicyanüren bildet, erklären die mannichfaltigen Reactionen, welche eintreten, wenn man auf irgend ein Kupferoxydsalz ein Alkalicyanür z. B. Cyankalium einwirken lässt.

Giesst man nach und nach eine Kupferoxydsalzlösung

in eine von Carbonat freie Lösung eines alkalischen Cyanürs, so löst sich beim Schütteln der entstandene Niederschlag wieder auf, dabei erhitzt sich die Flüssigkeit, wird rosafarben, endlich weinroth und riecht sehr stark nach Cyan. Setzt man nun noch mehr Kupfersalz zu, so entfärbt sich die Flüssigkeit und man erhält einen reichlichen krystallinischen Niederschlag eines Doppelcyanürs von oben angegebener Zusammensetzung. Dieser Niederschlag ist stets gemengt mit freiem Kupfercyanür und einer kleinen Menge einer braunen Substanz, die durch Zersetzung des Cyans in Berührung mit Wasser entsteht. Giesst man umgekehrt eine Lösung von Cyankalium in einen Ueberschuss des Kupferoxydsalzes, so tritt noch reichlichere Entwicklung von Cyan auf; der entstehende Niederschlag enthält allerdings auch das Doppelcyanür von Kupfer und Kalium, ein Theil dieses Salzes hat aber an Stelle des Kaliums Kupfer aufgenommen und es ist dem Niederschlag demnach das schon erwähnte intermediäre Cyanür beigemengt. Cyanammonium giebt ganz ähnliche Reactionen.

Das oben erwähnte violete Salz war ein Doppelcyanür von Kupfer und Ammonium $2Cu_2Cy + NH_4Cy$. Es ist im reinen Zustande weiss und war gefärbt durch eine sehr kleine Menge von rothem Kupfereisencyanür, welches durch verdünnte Salpetersäure leicht entfernt werden konnte.

Bei der Doppelzersetzung der alkalischen Cyanüre und der neutralen Kupferoxydsalze enstehen also sehr zusammengesetzte Gemenge, die man bisher für einfache Cyankupferverbindungen hielt.

N. Schiff und E. Bechi (Compt. rend. t. **60**, 33) haben dieses violete Salz gleichfalls untersucht und dabei gefunden, dass die färbende Beimischung nicht Kupfereisencyanür sein kann, weil dieses in Salpetersäure unlöslich ist. Die sauere Lösung enthält Kupfer und Ammoniak, giebt aber mit Eisensalzen keine Reaction. Der weisse Rückstand ist nichts als reines Kupfercyanür. Das violete Salz krystallisirt unverändert aus warmer ammoniakalischer Lösung, während das Kupfereisencynanür durch Ammoniak zersetzt wird. Endlich hat

die Farbe des Salzes nicht die geringste Aehnlichkeit mit der des Kupfereisencyanürs.

Um das violete Salz künstlich hervorzubringen haben die Verf. die Einwirkung des Ammoniaks auf Kupfercyanür näher untersucht. Das trockne Cyanür absorbirt trocknes Ammoniakgas unter Erwärmung und Bildung von

$$\text{Cuprosoniumcyanür } N\begin{Bmatrix}H_3\\ Cu\end{Bmatrix}Cy.$$

Dieses Salz ist weiss, unlöslich in Wasser und löst sich bei Luftabschluss in warmem Ammoniak farblos; aus der Lösung scheiden sich lange weisse Nadeln von ammoniakalischem Cyanür aus. Man erhält dasselbe auch beim Kochen von Kupfercyanür mit Ammoniak in einer sauerstofffreien Atmosphäre. Im trocknen Zustand verändert sich das Salz an der Luft nicht, mit Wasser oder Ammoniak befeuchtet färbt es sich aber bald violet.

Lässt man Kupfercyanür mit Ammoniak unter Zutritt der Luft kochen, so wird Sauerstoff absorbirt und es scheiden sich, wenn die blaue Flüssigkeit Krystalle zeigt, beim Erkalten schöne violete glänzende Blätter, an das Chromchlorid erinnernd aus. Sie können an der Luft gewaschen und getrocknet werden. Dieses Salz besteht hauptsächlich aus Cuprosoniumcyanür, gemischt mit sehr wenig

$$\text{Cupriconiumcyanür } N_2\begin{Bmatrix}\overset{''}{Cu}\\ H_3\\ H_3\end{Bmatrix}Cy_2$$

Mit Kali zersetzt liefert dieses Salz gelbes Kupferoxydul und kaum ein wenig Schwärzung durch Kupferoxyd.

Verschiedene Darstellungen lieferten den Verf. Salze, von mehr oder weniger gesättigter Farbe, deren Zusammensetzung zwischen den Formeln schwankte:

$$N_2H_6CuCy_2,20NH_3CuCy \text{ und } N_2H_6CuCy_2,8NH_3CuCy.$$

Das dunkelviolete Salz, welches sich bei den Verf. aus dem Kupferbade absetzte, näherte sich der letzteren Formel. Es findet dabei jedenfalls eine theilweise Zersetzung der Cyanwasserstoffsäure durch das Ammoniak statt.

Die Verf. glauben, dass alle diese violeten Salze Gemenge zweier Cyanüre sind. Wenn man die dunkelbraune Lösung, welche durch anhaltendes Kochen von Kupfercyanür mit Ammoniak unter Luftzutritt entsteht, erkalten lässt,

so scheidet sich eine chemische Verbindung zweier Salze in rechtwinkligen schönen dunkelgrünen Prismen ab, die das Licht stark zurückwerfen und die Zusammensetzung haben:

$$N_2H_6\,\bar{C}uCy_2,4NH_3\,\bar{C}uCy.$$

Gleichzeitig bildet sich gewöhnlich ein blaues Salz, welches nicht ohne Zersetzung getrocknet werden konnte. Es verliert Ammoniak, wird undurchsichtig und der Rückstand, ein hellblaues Pulver, hat fast genau die Zusammensetzung:

$$N_2H_6\,\bar{C}uCy_2,2NH_3\,\bar{C}uCy.$$

Beide Salze geben bei Zersetzung durch Kali ein Gemenge von Kupferoxydul und Oxyd.

Aus demselben Kupferbade, welches das violete Salz lieferte, schied sich ein weisses unlösliches Salz in monoklinischen abgestumpften Prismen von mehreren Millimetern Länge aus, das die Zusammensetzung hatte:

$$KCy,2\bar{C}uCy + H_2\bar{O}.$$

6) Fleischextract.

Nach einer Veröffentlichung der Kgl. Hof- und Leibapotheke in München (pro Prof. Dr. Max Pettenkofer, Michael Pettenkofer) ist das Fleischextract von Giebert & Co. in Fray-Bentos (Uruguay in Amerika) angelangt. Dasselbe hat alle Eigenschaften eines vorzüglichen Präparates und kann in Porzellanbüchsen

1 Zollpfd. = 500 Grm. zu 15 frcs. = 4 Thlr. od. 7 fl. rh.
½ Zollpfd. = 250 Grm. zu 7½ frcs. = 2 Thlr. od. 3 fl. 30 kr. rh.

von der genannten Anstalt gegen Franco-Einsendung des Betrages oder gegen Postvorschuss bezogen werden.

Ausserdem kommt für Verpackung von ½ bis 2 Pfund 12 kr., für jedes weitere Pfund 3 Kreuzer mehr in Ansatz.

Berichtigung.

In der Abhandlung des Herrn Dr. Max Vogel über eine neue Enstehungsweise der Trichlorphenylsäure (Bd. **94**, p. 449 dies. Journ.) heisst es durch einen Schreibfehler:

$$\left.\begin{matrix}RO\\C_{12}H_5O\end{matrix}\right\}S_2O_6 + 6Cl = HO,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}RO\\O\end{matrix}\right\}S_2O_6 + 3HCl$$

während noch 2 Atome Wasser interveniren, und also:

$$\left.\begin{matrix}RO\\C_{12}H_5O\end{matrix}\right\}S_2O_6 + 2HO + 6Cl = HO,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}RO\\HO\end{matrix}\right\}S_2O_6 + 3HCl$$

der richtige Ausdruck ist.

XXVI.
Ueber die Salze der Bromisatinsäure und über einige Ammoniak- und Schwefel-Derivate des Bromisatins.

Von

Dr. **Hugo Gericke.**

(Fortsetzung von Bd. **95**, p. 184.)

Bromisatinsaures Natron.

Bei Anwendung von Natronlauge erhält man dieses Salz auf gleiche Weise wie das Kalisalz. Bei einer Bereitung bekam ich gelbe warzenförmige krystallinische Massen; bei einer anderen Darstellung dampfte ich die alkoholische Lösung so weit ab, bis kleine Krystalle erschienen und beim freiwilligen Verdunsten erhielt ich dann kleine glänzende gelbe, meist zusammengehäufte Nadeln.

Das Verhalten des Natronsalzes ist dem des Kalisalzes ziemlich gleich und sein Geschmack ist ebenfalls sehr bitter. 0,165 Grm. bei 100^0 getrocknet, wobei sich nur der Glanz verlor aber keine Farbenänderung stattfand, ergaben durch Behandeln mit Salzsäure in der Wärme 0,039 Grm. Chlornatrium = 12,54 p.C. Natron.

0,319 Grm. ebenso behandelt, lieferten 0,075 Grm. Chlornatrium = 12,45 p.C. Natron.

Beide Male war das Chlornatrium etwas kohlehaltig und die gänzliche Entfernung der Kohle glaubte ich ohne Verlust nicht bewerkstelligen zu können. Die Formel $C_{16}H_8BrNO_5$, NaO würde nur 11,65 p.C. Natron erfordern.

Bromisatinsaures Silberoxyd.

Dieses Salz erhält man als einen gelben Niederschlag, wenn man die Lösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Dieser Niederschlag ist in heissem Wasser löslich, und die Lösung setzt beim Erkalten und Verdunsten Krystalle ab; einmal erhielt ich kleine hellgelbe, meist gekrümmte Nadeln und grössere bräunlichgelbe krystallinische Körner, die ich von den Nadeln trennte,

ein anderes Mal waren sie aber so klein, dass eine Trennung nicht möglich war; unter dem Mikroskop erwiesen sie sich als Zusammenballungen von Krystallen, ohne aber eine deutliche Form erkennen zu lassen. Beim Lösen des gelben Niederschlags in heissem Wasser, darf man nicht zu lange sieden lassen, sonst zersetzt sich das Salz sehr leicht.

Das bromisatinsaure Silberoxyd, nahe bei 100° getrocknet, wobei es etwas dunkler wurde, verlor nur Spuren von Wasser, so dass es als wasserfrei anzusehen ist.

0,346 Grm. trocknes Salz mit Salzsäure zersetzt und mit Alkohol ausgewaschen gaben 0,138 Grm. Chlorsilber = 32,25 p.C. Silberoxyd.

0,2735 Grm. ebenso behandelt, lieferten 0,1087 Grm. Chlorsilber = 32,14 p.C. Silberoxyd.

Die Formel $C_{16}H_5BrNO_5, AgO$ würde 33,05 p.C. Silberoxyd erfordern, und wenn daher die gefundenen Mengen etwas gering ausfallen, so ist der Grund davon wohl darin zu suchen, dass es schwer ist, das ausgeschiedene Bromisatin durch Auswaschen mit Alkohol gänzlich zu entfernen und der geringe Rückstand einen kleinen Theil des Chlorsilbers beim Erhitzen zersetzt.

Bromisatinsaures Bleioxyd.

Mit essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd giebt die Lösung des reinen bromisatinsauren Kali oder Natron einen voluminösen gelben Niederschlag, welcher nach kurzer Zeit, besonders schnell beim Umschütteln, prächtig scharlachroth wird und als krystallinisches Pulver zu Boden fällt. Wenn die Lösung des bromisatinsauren Kalis concentrirt ist, so tritt die Farbenwandlung gewöhnlich sehr schnell über den ganzen Niederschlag ein, zuweilen aber geht die Röthung nur ganz allmählich von einzelnen Stellen aus, und es finden bei dem bromisatinsauren Bleioxyd überhaupt ganz dieselben Erscheinungen statt, wie sie Erdmann bei dem chlorisatinsauren Bleioxyd beschrieben hat*).

0,2835 Grm. des Salzes trocknete ich bei 150—155°,

*) Dies. Journ. 19, 344.

wobei es bräunlichgelb wurde und einen Verlust von 0,0135 Grm. = 4,75 p.C. Wasser ergab.

0,2750 Grm., bei gleicher Temperatur getrocknet, verloren 0,0120 Grm. und 4,36 p.C. Wasser. Diese Mengen würden 2 At. Wasser = 4,94 p.C. entsprechen.

0,286 Grm. so getrocknetes Salz wurden mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme zersetzt und das ausgeschiedene Bromisatin mit heissem Alkohol entfernt; nach dem Glühen blieben 0,123 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 31,64 p.C. Bleioxyd. Nach der Formel $C_{16}H_5BrNO_5, PbO$ enthält das Salz 32,20 p.C.

Bromisatinsaures Zinkoxyd.

Ein eben so schönes Salz wie das vorhergehende und ganz ähnliche interessante Erscheinungen in der Farbenwandlung bietend, ist das bromisatinsaure Zinkoxyd.

Wenn man eine kalte concentrirte Lösung von bromisatinsaurem Kali mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd oder Zinkchlorid versetzt, so bildet sich ein bräunlicher Niederschlag, welcher sich manchmal nach kurzer Zeit, manchmal aber erst nach mehreren Stunden in prächtig scharlach- bis carmoisinrothe, körnig krystallinische Massen umwandelt, die sich fest an den Wänden des Gefässes ansetzen; ein kleiner Theil des braunen Niederschlags bleibt aber fast immer unverändert, besonders bei verdünnten Lösungen.

Das Mikroskop liess keine deutlichen Flächen an diesen krystallinischen Körnern erkennen.

Wendet man eine heisse concentrirte Lösung des Kalisalzes an, so erhält man einen bräunlichgelben Niederschlag, der sich oft sehr schnell in den rothen, ganz wie das Bleisalz, umwandelt und ein krystallinisches Pulver bildet; hier bleibt kein Rückstand von dem erst entstandenen bräunlichgelben Niederschlag. In Alkohol ist das bromisatinsaure Zinkoxyd etwas löslich mit gelber Farbe; nach dem Verdunsten bleibt ein rother krystallinischer Rückstand.

0,3300 Grm. des erst über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 150° ohne Farbenänderung 0,0095 Grm.

0,3445 Grm. verloren bei 150—160°, 0,0090 Grm. = 2,61 p.C. Dieser Verlust würde 1 Atom Wasser = 3,16 p.C. nahe kommen.

Zur Bestimmung des Zinkoxyds zersetzte ich die bei 150° getrocknete Substanz in der Wärme mit Salzsäure, dampfte die vom ausgeschiedenen Bromisatin abfiltrirte Flüssigkeit ein, zog dann mit Wasser aus, filtrirte wieder und behandelte das Filtrat mit kohlensaurem Natron. Nach dieser Methode bekam ich aber bei wiederholten Bestimmungen keine übereinstimmenden Resultate, sie schwankten zwischen 12,01 p.C. und 13,17 p.C. Ich behandelte deshalb 0,3500 Grm. des bei 150—160° getrockneten Salzes in der Wärme mit verdünnter Salpetersäure, filtrirte vom ausgeschiedenen Bromisatin ab, dampfte ein und zog mit Wasser aus, dampfte wieder ab, trocknete und glühte; es blieben 0,0490 Grm. Zinkoxyd = 14.00 p.C., welche Menge der berechneten wenigstens näher als die oben gefundenen Zahlen kommt. Die Formel $C_{16}H_5BrNO_5, ZnO$ erfordert 14,73 p.C. Zinkoxyd *).

Bromisatinsaures Kupferoxyd.

Mit schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd, oder mit Chlorkupfer giebt das bromisatinsaure Kali einen braunen Niederschlag, welcher aber gewöhnlich sehr schnell eine schöne blutrothe Farbe annimmt und als ein körniges Pulver niederfällt; bei concentrirten Lösungen geschieht diese Farbenwandlung oft so ausserordentlich schnell, dass man den erst entstehenden braunen Niederschlag kaum bemerkt und scheinbar der blutrothe Niederschlag gleich entsteht.

Auch dieses Salz ist dem chlorisatinsauren Kupferoxyd in seinen Erscheinungen gleich; die Beobachtung der Farbenwandlung unter dem Mikroskope wird erschwert durch ihr plötzliches Eintreten.

---

*) Beim Versetzen des chlorisatinsauren Kalis mit schwefelsaurem Zinkoxyd erhielt ich früher nur einen gelben Niederschlag; wendet man aber sehr concentrirte und besonders heisse Lösungen an, so ist das Verhalten des chlorisatinsauren Zinkoxyds genau so wie das hier beschriebene des bromisatinsauren. Erdmann.

Essigsaures Kupferoxyd giebt mit einer verdünnten Lösung des Kalisalzes einen braunen oder grünlichbraunen Niederschlag, der in Essigsäure löslich ist; dieser verändert seine Farbe nicht, auch nicht beim Erhitzen. Bei Anwendung von concentrirten Lösungen beider Salze setzte dagegen der entstandene grünlichbraune Niederschlag nach einiger Zeit langsam ein sehr dunkelrothes körniges Pulver ab, ein Theil des grünlichbraunen Niederschlags blieb aber nach einigen Tagen noch unverändert in der Farbe.

Trocknet man das bromisatinsaure Kupferoxyd bei 100° so findet keine Farbenänderung und nur ein geringer Gewichtsverlust statt; bei 140—150° wurde das Salz dunkler und die angewendeten 0,285 Grm. hatten 0,021 Grm. = 7,37 p.C. verloren; bei 150—160° aber wurde das Salz fast schwarz und der Verlust war so bedeutend, dass er nicht blos Wasser sein konnte. Bei weiteren Versuchen habe ich keine bestimmten Resultate über den Wassergehalt dieses Salzes erhalten und es scheint, dass man es nicht über 120 bis 130° ohne Zersetzung erhitzen kann; die gefundenen Zahlen kommen 2 Atomen Wasser = 6,12 p.C. am nächsten.

Zur Bestimmung des Kupfers wendete ich das blos unter der Luftpumpe getrocknete Salz an, wovon 0,270 Grm. mit kohlensaurem Natron geglüht, die Masse mit Wasser ausgezogen und den Rückstand an der Luft geglüht, 0,0351 Grm. Kupferoxyd = 13,00 p.C. lieferten.

Nach der Formel $C_{16}H_5BrNO_5, CuO + 2HO$ müsste das Salz 13,56 p.C. Kupferoxyd enthalten.

Das bromisatinsaure Kali liefert mit noch mehreren Metalllösungen bromisatinsaure Salze, diese bieten aber in ihren Eigenschaften weniger Interesse dar als die vorgenannten; ich habe dieselben keiner näheren Untersuchung unterworfen und führe daher nur die betreffenden Niederschläge an, welche die concentrirten kalten Lösungen geben:

Salpetersaures Quecksilberoxydul: hellgelber Niederschlag.
Salpetersaures Quecksilberoxyd: dunkelgelber Niederschlag.
Quecksilberchlorid: langsam bräunlichgelbe Fällung.
Salpetersaures Wismuthoxyd: hellgelber Niederschlag, welcher röthlich wird.

Zinnchlorür: orangegelber Niederschlag, wovon sich ein Theil langsam als carmoisinrothes, körnig krystallinisches Pulver absetzt.

Antimonchlorür: orangegelber Niederschlag.

Kobaltchlorür: langsam orangegelbe Fällung.

Salpetersaures Kobaltoxydul: Die kalten concentrirten Lösungen geben allmählich einen flockigen braunen Niederschlag; nach einiger Zeit setzen sich an den Wänden des Gefässes gelbe warzenförmige, krystallinische Massen ab, welche theilweise an der nach der Flüssigkeit zu gewendeten Seite der Oberfläche roth sind. Die heisse concentrirte Kalisalzlösung giebt einen dunkelgelben Niederschlag.

Schwefelsaures Nickeloxydul: Anfangs geringe bräunlichgelbe Fällung; später orangegelber oder bräunlichgelber krystallinischer Absatz.

Essigsaures Uranoxyd: röthlichgelber Niederschlag.

Schwefelsaures Cadmiumoxyd: wenig gelbbraune Fällung.

Schwefelsaures Eisenoxydul: bräunlichgelber Niederschlag, welcher dunkelbraun wird.

Eisenchlorid: rothbrauner Niederschlag.

Schwefelsaures Manganoxydul: langsam schmutzig gelbe Fällung.

Schwefelsaure Magnesia: Anfang keine Fällung, später wenig schmutziggelber Niederschlag.

Salpetersaurer Strontian: langsam dunkelgelber Niederschlag.

Chlorcalcium: hellgelber Niederschlag, welchen man nach dem Abgiessen der darüberstehenden Flüssigkeit, Lösen in heissem Wasser und Verdunsten wie den bromisatinsauren Baryt krystallisirt erhalten kann; manchmal als in Büscheln zusammengehäufte gelbe Nadeln.

Bromisatinsaures Ammoniak.

Man erhält dieses Salz in Lösung, wenn man die heisse wässrige Auflösung des bromisatinsauren Baryts mit kohlensaurem Ammoniak, oder die heisse alkoholische Lösung des bromisatinsauren Kali mit einer warmen concentrirten Lösung von schwefelsauren Ammoniak zersetzt und durch Filtriren trennt.

Dampft man aber die Flüssigkeit ab, so zersetzt sich das Ammoniaksalz, es verliert Wasser und Ammoniak, die gelbe Flüssigkeit wird gegen Ende des Abdampfens rothbraun und schliesslich bleibt eine orangegelbe Substanz zurück, die ein Ammoniakderivat des Bromisatins ist, und auf welche ich weiter unten zurückkommen werde.

Ich versuchte deshalb das bromisatinsaure Ammoniak durch freiwilliges Verdunsten sowohl seiner wässrigen als alkoholischen Lösung in festem Zustand zu erhalten, wobei ich ein Gemenge eines hellgelben glänzenden mit einem dunkler gelben Rückstand bekam. Bei einigen Versuchen, die ich mit diesem Rückstand machte, bekam ich das beschriebene rothe Bleisalz durch essigsaures Bleioxyd; andere Portionen desselben lösten sich schwer in Wasser, gaben das rothe Bleisalz nicht oder nur unvollkommen und wurden durch Befeuchten mit Salzsäure violet. Aus meinen Versuchen ging hervor, dass der Rückstand ein Gemenge von bromisatinsaurem Ammoniak mit den weiter unten folgenden bromisatinsaurem Ammoniak und Bromamasatin war. Ich glaubte wegen der leichteren Löslichkeit des ersteren eine Trennung durch Lösen in kaltem Alkohol und freiwilliges Verdunsten bewirken zu können; hierbei erhielt ich zwar lange gelbe zu Büscheln vereinigte Nadeln, aber auch etwas von der dunkler gelben Substanz damit gemengt, und es ist also nicht möglich, das bromisatinsaure Ammoniak im festen Zustande rein zu erhalten. Die ausgeführten Ammoniakbestimmungen gaben sehr unter einander abweichende Resultate, und es wäre deshalb unnütz, sie hier anzuführen. — Die Formel des bromisatinsauren Ammoniaks würde sein: $C_{16}H_5BrNO_5, NH_4O$ und würde 9,96 p.C. Ammoniak erfordern.

Ammoniak-Derivate des Bromisatins.

Die folgenden Substanzen gehen durch Einwirkung von Ammoniak auf Bromisatin hervor und sind verschieden einestheils je nachdem man das Ammoniak in wässriger oder alkoholischer Lösung oder als Gas auf das Bromisatin einwirken lässt, anderntheils verschieden nach dem Lösungsmittel des Bromisatins. Es sind gerade diese Körper, bei

deren Darstellung man die am Eingang erwähnten Schwierigkeiten findet und nur über einen Theil der erhaltenen Producte habe ich genügende Resultate bekommen.

Behandelt man Bromisatin in der Wärme mit wässrigem Ammoniak, so giebt die filtrirte Lösung beim Verdunsten nach und nach Absätze von verschiedenen Körpern; wegen der schweren Trennung und Reindarstellung derselben habe ich aber nur sehr ungenaue Resultate erhalten und deshalb übergehe ich diese Methode der Darstellung.

Bromimasatin.

Ich brachte Bromisatin mit Alkohol und wässrigem Ammoniak zusammen, von letzterem aber nur so viel, dass die Flüssigkeit beim Sieden nur einen schwach ammoniakalischen Geruch hatte. Ein wenig Bromisatin blieb ungelöst und die von diesem abfiltrirte braunrothe Flüssigkeit gab nach Verlauf mehrerer Stunden einen Absatz von einer bräunlichgelben Substanz, welchen ich bald entfernte, um Gemenge zu verhüten; beim weiteren Verdunsten setzte sich noch mehr Substanz ab, die im äussern keine merklichen Unterschiede vom ersten Absatz zeigte. Die abgegossene alkoholische Flüssigkeit gab beim Versetzen mit Wasser einen bräunlichgelben Niederschlag und das Filtrat hiervon enthielt nur noch sehr wenig Substanz, denn beim Versetzen mit Salzsäure fand erst nach längerem Stehen eine Trübung statt und beim Erhitzen zum Sieden bildete sich nur ein wenig gelber Niederschlag, der wohl Bromisatin ist.

Ich habe nur den ersten Absatz untersucht, welcher unter dem Mikroskop als eine ganz homogene bräunlichgelbe krystallinische Substanz erschien, ohne aber irgendwelche deutliche Flächen zu zeigen, und welche das Bromimasatin ist; bei einer anderen Darstellung erhielt ich es als gelbbraune rundliche Körner. In siedendem Wasser ist das Bromimasatin etwas löslich unter schwacher Ammoniakentwickelung; in heissem Alkohol löst es sich sehr schwer mit gelber Farbe. Kali giebt eine röthlichbraune Lösung; verdünnt man diese mit Wasser und versetzt man mit Salzsäure, so entsteht ein gelblichweisser, gallertartiger Nieder-

schlag. Verdünnte Salzsäure scheint auf das Bromimasatin ohne Einwirkung zu sein, concentrirte Säuren zersetzen es beim Erwärmen schnell. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Ammoniakentwickelung, es sublimirt eine gelbliche Substanz und Kohle bleibt zurück.

Das zur Analyse verwendete Bromimasatin habe ich mit Alkohol gewaschen und zwischen Papier und über Schwefelsäure getrocknet.

0,284 Grm. mit Natronkalk verbrannt, das Gas in Salzsäure aufgenommen und diese mit Platinchlorid behandelt, gaben 0,3995 Gr. Ammonium-Platinchlorid = 8,84 p.C. Stickstoff.

0,318 Grm. ebenso behandelt, ergaben 0,436 Grm. Ammonium-Platinchlorid = 8,59 p.C. Stickstoff.

0,3350 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 0,5225 Grm. Kohlensäure und 0,0695 Grm. Wasser.

Die Formel des Bromimasatins, welches mit der analogen Chlorverbindung von Laurent übereinstimmt, ist:

		Berechnet.	Gefunden.	
C_{32}	= 192	42,57	42,54	—
H_9	= 9	2,00	2,30	—
Br_2	= 160	35,48	—	—
N_3	= 42	9,31	8,84	8,59
O_6	= 48	10,64	—	—
	451			

und kann betrachtet werden als 2 Aeq. Bromisatin, worin 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Imid ersetzt sind:

$$\underset{\text{Bromisatin.}}{2C_{16}H_4BrNO_4} + NH_3 = \underset{\text{Bromimasatin.}}{C_{32}H_8Br_2N_2O_6, NH} + 2HO.$$

Bromimesatin.

Diesen Körper stellte ich dar durch Zusammenbringen von Bromisatin mit starkem alkoholischen Ammoniak von ungefähr 0,83 spec. Gew., Erhitzen zum Sieden und Abfiltriren von dem wenigen ungelöst gebliebenen Bromisatin. Die dunkel braunrothe Flüssigkeit liess ich freiwillig verdunsten und bekam nach Verlauf mehrerer Stunden eine gelblichbraune krystallinische Substanz, gemengt mit einigen harten krystallinischen Körnern; diese letzteren liessen unter dem Mikrospe keine regelmässigen Flächen erkennen, während der übrige Theil des Absatzes aus Zusammenhäufungen von undeutlichen Krystallen, anscheinend Prismen und Ta-

feln, bestand. Nach weiterem Verdunsten und Entfernen des Absatzes, versetzte ich die Flüssigkeit mit Wasser, wodurch ich ein bräunlichgelbes Pulver bekam; lässt man aber anstatt, mit Wasser zu fällen, die Flüssigkeit weiter freiwillig verdunsten und entfernt alle 24 Stunden den entstandenen Absatz, so bekommt man krystallinische Substanzen deren Farben der Reihe nach vom Gelblichbraunen in das Rothbraun übergehen; keiner dieser Niederschläge ist jedoch ein reines Präparat.

Das Bromimesatin durch Lösen von Bromisatin in absolutem Alkohol oder Suspendiren von Bromisatin in Aether und Einleiten eines Stromes trocknen Ammoniakgases zu erhalten, blieb zweifelhaft.

In siedendem Wasser ist das Bromimesatin unter Ammoniakentwickelung etwas löslich; in heissem Alkohol oder Aether ist es schwer löslich mit gelber Farbe. Kali löst es mit röthlicher Farbe, beim Erhitzen dieser Lösung entwickelt sich Ammoniak und die Flüssigkeit wird gelb; die Säuren scheiden daraus Bromisatin ab. Concentrirte Säuren zersetzen das Bromimesatin. Erhitzt man die Substanz, so entwickelt sich Ammoniak, es sublimirt ein gelblicher Körper und viel Kohle bleibt als Rückstand.

Zur Analyse habe ich den ersten der erhaltenen Absätze verwendet und habe ihn zu diesem Zwecke mit Alkohol gewaschen.

0,367 Grm. mit Natronkalk verbrannt, das Gas in Salzsäure geleitet und diese mit Platinchlorid behandelt, lieferten 0,726 Grm. Ammonium-Platinchlorid = 12,40 p.C. Stickstoff.

0,396 Grm. gaben bei gleicher Behandlung 0,740 Grm. Ammonium-Platinchlorid = 11,72 p.C. Stickstoff.

0,2445 Grm. mit Kalk verbrannt, die Masse in verdünnter Salpetersäure gelöst und nach dem Filtriren von der Kohle mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, ergaben 0,204 Grm. Bromsilber = 35,50 p.C. Brom.

0,3590 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 0,568 Grm. Kohlensäure und 0,090 Grm. Wasser.

Die Formel des Bromimesatins ist:

		Berechnet.	Gefunden.	
C_{16}	= 96	42,67	43,15	
H_5	= 5	2,22	2,78	
Br	= 80	35,55	35,25	Mittel.
N_2	= 28	12,44	12,06	„
O_2	= 16	7,12	6,76	
	225	100,00	100,00	

Dass der Kohlenstoff und Wasserstoff etwas hoch ausfallen, kann wohl seinen Grund in dem vielleicht nie absolut rein darzustellenden Präparat haben; bei den kleinen Wasserstoffgehalten aller meiner Präparate fällt überhaupt jeder unvermeidliche Fehler sehr in das Gewicht.

Das Bromimesatin kann betrachtet werden als Bromisatin, worin 2 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Imid ersetzt sind: $C_{16}H_4BrNO_2,NH$ und würde gebildet:

$$\underset{\text{Bromisatin.}}{C_{16}H_4BrNO_4} + NH_3 = \underset{\text{Bromimesatin.}}{C_{16}H_4BrNO_2,NH} + 2HO.$$

Bromamasatin.

Durch Eindampfen des chlorisatinsauren Ammoniaks hat Laurent ein Derivat des Chlorisatins dargestellt, das er Chlorisamid*) nennt, und welches er betrachtet als 2 Aeq. Chlorisatin, in denen 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Amid ersetzt sind; er giebt dafür die Formel $C_{32}H_{12}Cl_2N_4O_6$ an.

In der Absicht, die analoge Verbindung des Bromisatins darzustellen, verfuhr ich ganz nach der von Laurent angegebenen Darstellungsweise und bekam eine Substanz, die wohl ganz ähnliche Eigenschaften, aber eine andere Zusammensetzung hat, wie sich aus den weiter unten folgenden Analysen ergiebt; man kann sie nämlich betrachten als 2 Aeq. Bromisatin, in welchen 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Amid ersetzt ist, und deshalb habe ich, nach der bekannten Nomenclatur von Laurent, den Namen *Bromamasatin* dafür gebraucht. Das Chlorisamid von Laurent würde entstehen aus 2 Aeq. chlorisatinsaurem Ammoniak, welche 6 Aeq. Wasser beim Eindampfen verlieren; dagegen würde die Bildung des von mir dargestellten Bromamasatins sein:

$$\underset{\text{bromisatins. Ammoniak}}{2C_{16}H_9BrN_2O_6} - 5HO - NH_3 = \underset{\text{Bromamasatin.}}{C_{32}H_{10}Br_2N_3O_7},$$

*) Revue scientif. Sept. 44. p. 470. Dies. Journ. **85**, 119.

und es fände also nicht allein ein Verlust an Wasser, sondern auch an Ammoniak statt.

Von dem Chlorisamid hat Laurent aber blos eine Analyse gemacht, indem er nämlich nur das Chlor bestimmte, das er zu 18,70 p.C. berechnet und zu 18,08 p.C. gefunden hat, unter dem Hinzufügen, dass er es für unnütz gehalten hätte, die Analyse weiter zu treiben, da die Reactionen und die Analogie des Chlorisamids mit dem Isamid (Amasatin) keine andere Formel ihm beizulegen gestatteten.

Einestheils muss ich nun hierzu bemerken, dass die von mir gegebene und auf die Chlorverbindung angewendete Formel einen Chlorgehalt von 19,09 p.C. erfordern würde, und die beiden Formeln geben also für diesen Bestandtheil keine bedeutende Differenz; man kann daher die obige Chlorbestimmung nicht als hinreichend für die Ableitung der Formel annehmen, denn bei den meisten Ammoniakderivaten zeigt das Chlor, ebenso auch der Kohlenstoff und Wasserstoff nur geringe Schwankungen, und man muss daher den Stickstoff als den für die Formel maassgebenden Bestandtheil betrachten. Andererseits ist aber auch zu beachten, das Laurent das Isamid, welches er zuerst Amasatin*) nannte, auf ganz andere Art bereitete als sein Chlorisamid; von dem Amasatin hat er sämmtliche Bestandtheile doppelt bestimmt, und da der gefundene Stickstoff nicht allein gleiche Mengen giebt, sondern diese auch fast genau der berechneten Menge entsprechen, so ist gar nicht zu bezweifeln, dass Laurent bei dieser Bereitung eine Substanz erhielt, die als 2 Aeq. Isatin, worin 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Amid ersetzt sind, betrachtet werden kann.

Ich habe mit dieser Methode, nämlich durch mehrstündiges Einwirken von wässrigem Ammoniak bei gelinder Wärme auf Bromisatin, ausser den pag. 264 angeführten Versuchen weiter keine Darstellungen gemacht und unterliess um so mehr die Wiederholung der Versuche, da Laurent bei einer anderen Gelegenheit selbst erwähnt, diese Art der Darstellung sei so schwierig auszuführen, dass es

*) Ann. de Chim. et de Phys. 1841. 3. Ser. 3. p. 488. Dies. Journ. 25, 460.

ihm nur ein Mal gelungen sei, dadurch das Isamid zu bekommen.

Das Bromamasatin bereitete ich, wie von Laurent beim Chlorisamid angegeben, durch Eindampfen des bromisatinsauren Ammoniaks bis zur Teigconsistenz. Das bromisatinsaure Ammoniak habe ich, wie pag. 262 angeführt, sowohl aus dem bromisatinsauren Baryt als auch aus dem bromisatinsauren Kali dargestellt; die Bereitung aus dem Barytsalze ist jedenfalls vorzuziehen, man bekommt zwar wegen der Schwerlöslichkeit dieses Salzes eine verhältnissmässig sehr grosse Menge Flüssigkeit, aber bei der Darstellung aus dem Kalisalze hat man den Nachtheil, dass die Zersetzung der alkoholischen Lösung dieses Salzes mit der wässigen Lösung des schwefelsauren Ammoniaks nie ganz vollständig vor sich geht, und man dann den nach dem Abdampfen gebliebenen Rückstand sehr lange mit Wasser reinigen muss. Ich führe hier zugleich mit an, dass ich die Analysen von der auf diese Weise bereiteten Substanz verwerfen musste, denn die Resultate fielen zu niedrig aus, und bei näherer Untersuchung fand ich, dass das Präparat mit Kali, wahrscheinlich bromisatinsaures, trotz langem Auswaschen verunreinigt war.

Bei der ersten Darstellung des Bromamasatins dampfte ich die aus dem Barytsalze erhaltene gelbe Lösung des bromisatinsauren Ammoniaks blos bis zu einem dickflüssigen röthlichen Brei auf dem Wasserbade ab, als ich aber die Masse mit Wasser reinigen wollte, löste sich fast Alles wieder und nur sehr wenig gelbes Pulver blieb zurück. Ich dampfte deshalb nun bis zur zäher Teigconsistenz ab, behandelte die röthliche Masse so lange mit Wasser, bis die ablaufende Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt war und trocknete den gebliebenen gelben Rückstand erst zwischen Papier, dann bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade.

Das Bromamasatin ist von schön orangegelber Farbe, die einmal etwas heller, andere Male etwas dunkler ausfällt. Kaltes Wasser löst nur sehr wenig, in siedendem Wasser ist es schwer löslich unter schwacher Ammoniakentwickelung; Alkohol und Aether lösen nur ganz geringe Mengen.

Salzsäure und mässig verdünnte Schwefelsäure lösen das Bromamasatin mit schöner violeter Farbe; durch Wasser werden diese Lösungen roth, ebenso auch durch Verdunsten unter Zurücklassung eines röthlichen oder bräunlichgelben Rückstandes. Eine mit verdünnter Schwefelsäure bereitete Lösung wurde in einem verschlossenen Gläschen nach einiger Zeit roth unter Bildung von Bromisamsäure; dagegen wurde eine mit concentrirter Salzsäure erhaltene violete Lösung in einem verschlossenen Gefässe farblos unter Ausscheidung einer gelbrothen Substanz, die wohl Bromisatin ist. Befeuchtet man das Bromamasatin mit Salzsäure, so erhält man einen violeten Brei, der aber beim Trocknen röthlichviolet und schliesslich röthlichbraun oder schmutzigroth wird; übergiesst man die Substanz aber mit sehr verdünnter Salzsäure, so wird sie unter Bildung von Bromisamsäure nach einigem Stehen mehr oder weniger lebhaft roth. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren verwandelt sich das Bromamasatin in Bromisatin.

Concentrirte Schwefelsäure erzeugt eine bläulichviolete Lösung, die Substanz wird jedoch schnell zersetzt. Salpetersäure giebt ebenfalls eine violete Lösung, aber die Farbe geht sehr bald in eine bräunlichrothe über.

Bringt man das Bromamasatin in viel Wasser und setzt man Kalilauge in sehr kleinen Portionen hinzu, so löst es sich zu einer gelben Flüssigkeit, unter sehr schwacher, oft kaum merklicher Ammoniakentwickelung; wendet man aber zu viel Kalilauge an, so tritt schon in der Kälte Zersetzung ein und beim Erhitzen zum Sieden bildet sich bromisatinsaures Kali.

Von diesem so bereiteten Bromamasatin habe ich folgende Analyse gemacht, nachdem ich die Substanz vorher über Schwefelsäure gut getrocknet hatte:

0,290 Grm. mit Natronkalk verbrannt, das Gas in Salzsäure aufgenommen, filtrirt und mit Platinchlorid behandelt, ergaben 0,440 Grm. Ammonium-Platinchlorid = 9,52 p.C. Stickstoff, und nach dem Glühen blieben 0,184 Grm. Platin = 9,00 p.C.

0,271 Grm. auf gleiche Weise behandelt lieferten 0,402

Grm. Ammonium-Platinchlorid = 9,30 p.C. Stickstoff, und 0,166 Grm. Platin = 8,67 p.C.

0,383 Grm. mit reinem Kalk verbrannt, die Masse in verdünnter Salpetersäure gelöst und die von der Kohle abfiltrirte Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, ergaben 0,313 Grm. Bromsilber = 34,78 p.C. Brom.

0,478 Grm. ebenso behandelt, gaben 0,385 Grm. Bromsilber = 34,27 p.C. Brom.

0,2620 mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 0,3890 Grm. Kohlensäure und 0,0730 Grm. Wasser.

Die schon erwähnte Formel des Bromamasatin ist:

		Berechnet.	Gefunden.	
C_{32}	= 192	41,74	40,50	
H_{10}	= 10	2,17	3,09	
Br_2	= 160	34,78	34,53	Mittel.
N_3	= 42	9,13	9,12	Mittel.
O_7	= 56	12,18	12,76	
	460	100,00	100,00	

Was die gefundene Menge des Kohlenstoffs betrifft, so fällt sie gegen die berechnete zu gering, die des Wasserstoffs zu hoch aus; die Ursache hiervon glaube ich darin suchen zu müssen, dass dieser Theil der Substanz nicht vollständig getrocknet war, denn ich ersehe aus meinen Notizen, dass die zu dieser Bestimmung verwendete Menge verhältnissmässig viel weniger Verlust als die übrigen Portionen zeigte, was wohl durch die Gegenwart feuchter Substanzen im Exsiccator veranlasst wurde; von derselben Bereitung hatte ich aber leider keinen Vorrath von Substanz mehr, um die Analyse wiederholen zu können.

Bezüglich des Stickstoffs, dessen aus dem Platinsalmiak gefundene Mengen und die aus dem Platin gefundenen ebenfalls mit einander ziemlich gut stimmen, wenn man Rücksicht auf das vielleicht niemals ganz rein darzustellende Präparat nimmt, sah ich mich veranlasst, das Mittel aus den gefundenen vier Mengen zu nehmen, da der Platinsalmiak beide Male von brauner Farbe und daher verunreinigt war.

Wenn ich nun nicht behaupten mag, dass die obige Formel unbedingt die richtige ist, weil man bei der Berei-

tung dieser Substanz keinen bestimmten Anhalt hat, wie weit man mit dem Abdampfen gehen kann und muss, denn ich habe schon erwähnt, dass ich bei der ersten Darstellung nicht genug abgedampft hatte, mit der vorstehenden Formel aber nicht übereinstimmende Resultate erhielt als ich, wie weiter unten folgt, bis zur Trockne eindampfte, so geht doch aus meiner Analyse hervor, dass diese nach der Angabe von Laurent bereitete Substanz nicht die Formel haben kann, die er seiner Chlorverbindung gegeben hat; wende ich seine Formel auf meine Bromverbindung an, so müsste der Körper 11,97 p.C. Stickstoff enthalten, also sehr bedeutend mehr, während dagegen das Mittel aus den von mir gefundenen Mengen Stickstoff fast genau dem berechneten Gehalt entspricht.

Ist die von mir gegebene Formel aber die richtige, dann kann man das Bromamasatin betrachten als 2 Bromisatin, worin 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Amid ersetzt ist: $C_{32}H_8Br_2N_2O_7, NH_2$, und es würde entstehen:

$$\underset{\text{Bromisatins.}}{2C_{16}H_9BrN_2O_6} - 5HO - \underset{\text{Ammoniak.}}{NH_3} = \underset{\text{Bromamasatin.}}{C_{32}H_{10}Br_2N_3O_7}.$$

Dampft man die Lösung des bromisatinsauren Ammoniaks aber ganz zur Trockne ein, zerreibt man dann den Rückstand und trocknet ihn nach dem Auswaschen mit Wasser, erst zwischen Papier, dann im Luftbade bei 100° bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet, so erhält man ebenfalls eine orangegelbe Substanz, welche mit Salzsäure violet wird, wenn auch, wie es mir schien, nicht so intensiv wie das Bromamasatin, sondern etwas röthlich, deren Zusammensetzung aber eine etwas andere ist als die, welche die vorstehende Formel ausdrückt.

0,2630 Grm. mit Natronkalk verbrannt und auf die bisherige Weise behandelt, ergaben 0,4240 Grm. Ammonium-Platinchlorid = 10,11 p.C. Stickstoff, und 0,1841 Grm. Platin = 9,92 p.C.

0,2340 gaben 0,3925 Grm. Ammonium-Platinchlorid = 10,51 p.C. Stickstoff, und 0,1697 Grm. Platin = 10,30 p.C.

0,3080 Grm. mit Kalk verbrannt und wie bisher behandelt, lieferten 0,2474 Grm. Bromsilber = 34,19 p.C. Brom.

0,2795 Grm. gaben 0,2240 Grm. Bromsilber = 34,10 p.C. Brom.

0,3110 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 0,4850 Kohlensäure und 0,0730 Grm. Wasser.

Will man diese gefundenen Mengen in eine Formel bringen und betrachtet man den Stickstoff als den maassgebenden Bestandtheil, so würde nur die folgende Formel genügen:

	Berechnet.	Gefunden.	
C_{48} = 288	42,04	42,54	
H_{15} = 15	2,19	2,60	
Br_3 = 240	35,04	34,15	Mittel.
N_5 = 70	10,22	10,21	Mittel.
O_9 = 72	10,51	10,50	
685	100,00	100,00	

Diese Formel stellt dar:

$$3 \text{ Bromisatin} = C_{48}H_{12}Br_3N_3O_{12} + 2NH_3 - 3HO$$

und die Substanz könnte betrachtet werden als 3 Aeq. Bromisatin, worin 3 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Amid und 1 Aeq. Imid ersetzt sind:

$$C_{48}H_{12}Br_3N_3O_9, NH_2, NH.$$

Die Bildung würde sein:

$$\underset{\text{Bromisatins.}}{3C_{16}H_9BrN_2O_6} - 9HO - \underset{\text{Ammoniak.}}{NH_3} = C_{48}H_{15}Br_3N_5O_9.$$

Sollte das Product wirklich diese Zusammensetzung haben, und die vorstehenden Bestimmungen mit Ausnahme des etwas gering ausfallenden Broms sprechen dafür, so würde ihm ein Name zu geben sein; ein ähnlich zusammengesetztes Ammoniakderivat des Isatins ist von Laurent dargestellt worden.

Aus dem Bromamasatin habe ich die Bromisamsäure dargestellt, bei Anwendung der zuletzt beschriebenen Substanz, erhielt aber nur zweifelhafte Resultate.

Bromisamsäure.

Dieser Körper hat ganz dieselbe Zusammensetzung wie die von Laurent dargestellten analogen Derivate des Isatins und des Chlorisatins. Die Isamsäure (Imasatinsäure, Rubindensäure) erhielt Laurent zuerst durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Isatin, mit dem Isamid zugleich. — Später hat er sie wegen der grossen Schwierig-

keiten dieser Darstellungsweise bereitet durch Eindampfen des isatinsauren Ammoniaks bis zur Syrupsconsistenz, wobei es sich in isamsaures Ammoniak verwandelt, Aufnehmen dieses Salzes in kochendem Alkohol und Zersetzen der Lösung mit Salzsäure, jedoch ohne Ueberschuss der Säure und nicht bei zu hoher Temperatur, da sonst ausser der Isamsäure auch Isatin niederfällt. — Die Chlorisamsäure aber, welche Laurent erst durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorisatin darzustellen suchte, dabei jedoch nur sehr zweifelhafte Resultate erhielt, bereitete er durch Behandeln des schon erwähnten Chlorisamids mit schwacher Kalilauge und Zersetzen mit verdünnter Salzsäure ohne Ueberschuss.

Die Bromisamsäure nach der zweiten dieser Darstellungsarten, nämlich Abdampfen der Lösung des Ammoniaksalzes bis sur Syrupsconsistenz u. s. w., zu erhalten, habe ich wiederholt versucht, aber niemals ein genügendes Resultat erhalten, und ich bereitete sie daher folgendermaassen.

Ich dampfte das bromisatinsaure Ammoniak wie bei der Darstellung des Bromamasatins geschehen, bis zu einem consistenten Teig ab und zog mit Wasser aus; den gelben Rückstand zerrieb ich, brachte ihn in viel Wasser und fügte unter Umrühren und vorsichtig in kleinen Portionen nur so viel Kalilauge hinzu, als zur Lösung nöthig war. Die filtrirte Lösung versetzte ich dann allmählich mit verdünnter Salzsäure, wodurch ein gallertartiger gelbrother Niederschlag entsteht, der sich aber beim Umrühren wieder löst, so lange die Flüssigkeit noch alkalisch ist; ist sie jedoch durch weiteren Zusatz von Säure neutral geworden; so entsteht eine Trübung und beim Stehen scheidet sich eine gelbe Substanz ab, und wenn man mit dem Zusetzen der verdünnten Salzsäure über die Neutralisation herausgeht, so bildet sich ein dunkelziegelrother, flockiger Niederschlag. Ich fügte nun tropfenweise noch so lange von der sehr verdünnten Säure hinzu als noch eine Fällung stattfand, liess kurze Zeit absetzen, filtrirte ab und wusch den Niederschlag mit Wasser aus, wobei er eine korallenrothe Farbe annahm. Dieser Niederschlag ist die Bromisamsäure; ich habe sie erst zwischen Papier, dann über Schwefelsäure

getrocknet, oder auch im Wasserbade bei ganz gelinder Wärme; an Lebhaftigkeit der Farbe verliert sie beim Trocknen immer.

Bei einer von meinen Darstellungen hatte sich aus der von dem korallenrothen Niederschlage abgelaufenen Flüssigkeit sehr langsam noch etwas Substanz ausgeschieden, welche unter dem Mikroskope als schöne rothe Nadeln erschien; nach dem Trocknen waren sie dunkelziegelroth geworden, nach dem Befeuchten mit Wasser wurden sie zwar wieder lebhafter, aber nicht so schön roth wie ursprünglich. Die Menge dieser Substanz war zu gering, um sie zu analysiren, und ich kann daher nicht mit Bestimmtheit sagen, ob diese Nadeln wirklich krystallisirte Bromisamsäure sind.

Die Bromisamsäure stellt nach dem Zerreiben ein sehr schönes rothes Pulver dar, dessen Farbe zwischen der des rothen Quecksilberjodids und der des Zinnobers schwankt, indem sie einmal, und vorzüglich wenn sie sich langsam ausgeschieden hat, mehr der Farbe des ersteren, andere Male wieder mehr der des letzteren gleicht. Unter dem Mikroskope habe ich niemals irgend welche Flächen bemerken können, die Bromisamsäure erschien nur als eine krystallinische, sehr homogene Substanz. Alle meine Versuche sie aus Alkohol oder Aether in deutlichen Formen zu bekommen, waren vergeblich; aus diesen Lösungen ging sie auch nur krystallinisch hervor und hatte meist sehr an Farbe verloren.

Die Bromisamsäure ist schwach sauer; sie ist in Wasser beinahe unlöslich, leicht löslich dagegen mit bräunlichrother Farbe in Alkohol und in Aether.

Salzsäure giebt damit eine violete Lösung, welche durch Wasser roth wird; dasselbe geschieht beim freiwilligen Verdunsten der violeten Lösung, wobei sie zuletzt sich fast ganz entfärbt und eine bräunlichgelbe Substanz zurücklässt. Nicht zu schwache Salpetersäure giebt ebenfalls eine violete Lösung, aber diese wird sehr schnell roth.

Eine sehr mässig verdünnte Schwefelsäure giebt eine prächtig dunkelblaue Lösung, welche nach einiger Zeit violet wird; eine nicht zu sehr verdünnte Schwefelsäure

giebt gleich anfangs eine violete Lösung; concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Substanz schnell.

Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren verwandelt sich die Bromisamsäure in Bromisatin. Mit verdünnter Kalilauge giebt sie bromisamsaures Kali; beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht bromisatinsaures Kali. Trocknet man die Substanz bei 100°, so verliert sie sehr an Farbe und wird mehr ziegelroth; bei 110—120° wird sie bräunlichgelb und befeuchtet man sie dann mit Wasser, so wird sie nicht wieder roth, und beim Befeuchten mit Salzsäure nicht violet; durch letztere bleibt aber eine rothgelbe Substanz, die wohl Bromisatin ist.

Die zur Analyse verwendete Bromisamsäure habe ich nur über Schwefelsäure und unter der Luftpumpe getrocknet.

0,2575 Grm. mit Natronkalk verbrannt, das Gas in Salzsäure geleitet und mit Platinchlorid gefällt, gaben 0,3570 Grm. Ammonium-Platinchlorid = 8,70 p.C. Stickstoff; nach dem Glühen blieben 0,1527 Grm. Platin = 8,43 p.C.

0,2220 Grm. mit reinem Kalk verbrannt, die Masse in verdünnter Salpetersäure gelöst und nach dem Abfiltriren der Kohle mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, ergaben 0,179 Grm. Bromsilber = 34,23 p.C. Brom.

0,3012 Grm. erst über Schwefelsäure, dann unter der Luftpumpe getrocknet, wo aber ein weiterer Verlust nicht stattfand, und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 0,4510 Grm. Kohlensäure und 0,0685 Grm. Wasser.

Die Formel der Bromisamsäure ist:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{32}	= 192	40,93	40,86
H_{11}	= 11	2,35	2,52
Br_2	= 160	34,12	34,23
N_3	= 42	8,96	8,70
O_8	= 64	13,64	13,69
	469	100,00	100,00

Diese Formel stellt dar

$$\underbrace{2C_{16}H_4BrNO_4}_{\text{Bromisatin}} + NH_3$$

und nach der Darstellungsweise muss man annehmen, dass das Bromamasatin 1 At. Wasser aufnimmt und damit die Bromisamsäure bildet:

$$\underset{\text{Bromamasatin}}{C_{32}H_{10}Br_2N_3O_7} + HO = \underset{\text{Bromisamsäure}}{C_{32}H_{11}Br_2N_3O_8}$$

und ist die Bildung so, dann könnte man sie wohl bezeichnender Bromamasatinsäure nennen.

Laurent ist nicht der Meinung, dass seine analogen Körper Ammoniak enthalten, und wende ich seine Ansichten auf die Bildung der Bromisamsäure an, so ist es das weiter oben beschriebene Bromimasatin, aus welchem sie durch Aufnahme von 2 At. Wasser entsteht:

$$\underset{\text{Bromimasatin.}}{C_{32}H_9Br_2N_3O_6} + 2HO = \underset{\text{Bromisamsäure.}}{C_{32}H_{11}Br_2N_3O_8}.$$

Dann wird es aber nicht klar, in welchem Zusammenhange sie mit dem Bromamasatin, woraus ich sie bereitet habe, steht, auch ist es mir nicht gelungen, diese Säure direct aus dem Bromimasatin darzustellen, und die Formel die Laurent für die Zusammensetzung der analogen Isamsäure in den Salzen giebt, wäre dann der des Bromamasatins entsprechend.

Die Salze der Bromisamsäure bieten einige Schwierigkeiten der Darstellung, und auch Laurent erwähnt bei der Isamsäure, dass er vergebens versucht hätte, das Blei- und das Silbersalz dieser Säure zu analysiren, denn die Resultate hätten je nach der Bereitung geschwankt; er hat deshalb das Barytsalz, durch Sättigen der Säure mit Baryt und Abdampfen erhalten, zur Analyse verwandt.

Meine Versuche auf diese Weise den bromisamsauren Baryt und das Kalisalz darzustellen, misslangen sämmtlich, denn bei der Analyse fand ich stets zu viel Baryt oder Kali und die gefundenen verschiedenen Mengen kamen eher denen der bromisatinsauren als denen der bromisamsauren Salze nahe; die Ursache war, dass etwas überschüssiges Alkali beim Abdampfen Zersetzung bewirkte, Ammoniak ausgetrieben wurde und zum grösseren Theil bromisatinsaures Salz entstand. Leider habe ich hierdurch viel Bromisamsäure, die man überhaupt in verhältnissmässig nur sehr kleinen Quantitäten bekommt, verloren, ich konnte vorläufig aber wenigstens noch die folgenden Versuche machen und damit nachweisen, wie die Salze dieser Säure darzustellen sind.

Bromisamsaures Kali.

Da die Bromisamsäure in Wasser fast unlöslich ist, so übergoss ich sie erst mit nur sehr wenig Wasser, zerrieb sie darin und fügte dann viel Wasser hinzu; nun versetzte ich unter fortwährendem Umrühren tropfenweise und sehr allmählich nur so lange mit Kalilauge, bis die Substanz fast ganz gelöst war, filtrirte die gelbe Flüssigkeit und leitete längere Zeit Kohlensäure ein, so dass die alkalische Reaction ganz verschwunden war. Inzwischen hatten sich kleine gelbe Krystalle ausgeschieden, die ich entfernte zwischen Papier trocknete und wegen des etwa anhängenden kohlensauren Kali in heissem Alkohol löste; das Filtrat liess ich verdunsten und bekam dabei eine kleine Menge schöner hellgelber Nadeln. Den übrigen Theil der obigen Flüssigkeit dampfte ich auf dem Wasserbade ein, trennte wie eben angeführt und dunstete das Filtrat ab; als Rückstand erhielt ich nur wenig hellgelbe krystallinische Substanz, welche, wie die Nadeln, bromisamsaures Kali ist.

In Wasser ist dieses Salz löslich, aber viel schwerer als das bromisatinsaure Salz; in Alkohol schwerlöslich. Mit concentrirten Säuren wird das bromisamsaure Kali violet, dann durch Zusatz von Wasser braunroth. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren scheidet sich Bromisatin ab.

0,1335 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes in der Wärme mit Salzsäure behandelt, das ausgeschiedene Bromisatin abfiltrirt und die Flüssigkeit verdampft, hinterliessen nach dem Glühen 0,0190 Grm. Chlorkalium = 8,99 p.C. Kali.

Die sehr geringe Menge der erhaltenen Substanz erlaubte mir für jetzt die Bestimmung der sämmtlichen anderen Bestandtheile des Salzes nicht, und ich zog es daher vor, mit dem kleinen Vorrath dieses Kalisalzes Versuche über das weiter unten folgende Verhalten zu einigen Metalllösungen zu machen. Vorläufig nehme ich die Formel der Bromisamsäure in den Salzen entsprechend der von Laurent für den isamsauren Baryt aufgestellten Formel an, und hiernach musste das bromisamsaure Kali sein:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{32} = 192	37,86	
H_{10} = 10	1,97	
Br_2 = 160	31,55	
N_3 = 42	8,28	
O_7 = 56	11,05	
KO = 47,1	9,29	8,99
507,1	100,00	

Bromisamsaurer Baryt.

Ich stellte dieses Salz mit Aetzbaryt auf ganz dieselbe Weise wie das Kalisalz dar; den mit siedendem Wasser ausgezogenen bromisamsauren Baryt dampfte ich ab und bekam dabei einen dunkelgelben krystallinischen Rückstand; einen kleinen Theil der Lösung liess ich freiwillig verdunsten, wobei ich eine gelbe Substanz erhielt, die unter dem Mikroskop als kleine gelbe, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln erschien.

Der bromisamsaure Baryt ist in Wasser ziemlich schwer löslich und in Alkohol beinahe unlöslich. Mit Salzsäure befeuchtet wird er violet.

0,2145 Grm. verloren bei 100° 0,0070 Wasser = 3,26 p.C.; dieser Verlust würde 2 Atomen = 3,25 p.C. entsprechen.

0,2075 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, durch ein Filter abgegossen und das ausgeschiedene Bromisatin mit heissem Alkohol ausgezogen, ergaben 0,0421 Grm. schwefelsauren Baryt = 13,30 p.C.

Die Formel $C_{32}H_{10}Br_2N_3O_7, BaO$ würde 14,26 p.C. erfordern; es wäre möglich, dass das Salz bei höherer Temperatur noch Krystallwasser abgiebt und dann würde die gefundene Menge der berechneten näher kommen.

Bromisamsaures Ammoniak.

Die Resultate meiner Versuche dieses Salz im festen Zustand zu bekommen, blieben zweifelhaft und es gilt hier ziemlich dasselbe, was ich beim bromisatinsauren Ammoniak angeführt habe. Man *kann* es erhalten, aber selten rein, wenn man das bromisatinsaure Ammoniak bei gelinder Wärme so weit abdampft, bis die gelbe Flüssigkeit roth geworden ist und sich etwas gelbe Substanz abzuscheiden beginnt;

filtrirt man diese Flüssigkeit nach dem Erkalten und lässt man sie dann freiwillig verdunsten, so krystallisirt das bromisamsaure Ammoniak in gelben Nadeln, welche in Salzsäure mit schön violeter Farbe löslich sind.

Da diese Nadeln stets mit einer anderen gelben Substanz, jedenfalls Bromamasatin, gemengt waren, so gaben auch meine Ammoniakbestimmungen ungleiche Resultate, und ich übergehe sie daher hier. Nach der für die bromisamsauren Salze gegebenen Formel und nach der Darstellung würde die Bildung des Ammoniaksalzes sein:

$$2C_{16}H_9BrN_2O_6 - 4HO = C_{32}H_{10}Br_2N_3O_7, NH_4O.$$

Bromisatins. Ammoniak. Bromisams. Ammoniak.

Den mir gebliebenen geringen Rest des bromisamsauren Kalis habe ich zur Prüfung über das Verhalten zu folgenden Metalllösungen benutzt; die Niederschläge sind:

Salpetersaures Silberoxyd: hellgelber Niederschlag;
Essigsaures Bleioxyd: dunkelgelber Niederschlag, beim Erhitzen ohne Veränderung;
Kupferchlorid: brauner Niederschlag, ohne Veränderung der Farbe beim Erhitzen;
Schwefelsaures Kupferoxyd: grünlichbrauner Niederschlag;
Salpetersaures Quecksilberoxyd: röthlichgelbe Fällung;
Queksilberchlorid: erst bläulichrothe Färbung, fluorescirend, dann langsam bläulichrother Niederschlag;
Salpetersaures Quecksilberoxydul: rothgelbe Fällung;
Salpetersaures Kobaltoxydul: bräunlichgelber Niederschlag;
Zinnchlorür: rothgelber Niederschlag;
Schwefelsaures Zinkoxyd: dunkelgelbe Fällung;
Chlorbaryum: blassgelber Niederschlag;
Chlorcalcium: hellgelber Niederschlag.

Derivate des Bromisatins durch Schwefelwasserstoff.

Bei dieser Arbeit war es nicht blos meine Absicht, die durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bromisatin entstehenden Producte kennen zu lernen, sondern es handelte sich auch darum, durch Analogie einige Gewissheit über die Zusammensetzung der bis jetzt bekannten Schwefelderivate des Isatins und Chlorisatins zu erlangen, indem diese von Erdmann und von Laurent dargestellten Körper

Differenzen in ihren Formeln und ihrer Bildung zeigen. Die von beiden Gelehrten dargestellten Körper sind die folgenden:

Sulfochlorisatin (E.) = $C_{16}H_5ClNS_5$ *).
Sulfisatin (E.) = $C_{16}H_6NO_2S_3$ **).
Sulfesatyd (L.) {1. Formel = $C_{16}H_6NO_2S_{\frac{5}{2}}$ ***).
(Bisulfisatyd) {2. „ = $C_{16}H_6NO_2S_2$ †).
Sulfasatyd (L.), Sulfisatyd = $C_{16}H_6NO_3S$ ††).

Die von mir aus dem Bromisatin dargestellten Schwefelderivate sind:

Trisulfobromisatyd.

Ich brachte Bromisatin in Alkohol, liess sieden und leitete in die concentrirte Lösung unter gelindem Erwärmen einen Strom Schwefelwasserstoffgas so lange ein, bis die Flüssigkeit stark darnach roch, wobei sie sich entfärbt hatte und schwach gelb geworden war. Während dieser Operation hatte sich ein wenig schwärzliche Substanz abgesetzt, von der ich nicht bestimmt zu sagen weiss, was sie ist, unter dem Mikroskop sah ich aber, dass der grösste Theil Schwefelkrystalle waren; ich entfernte diesen Absatz, so wie auch den zu Ende der Operation entstandenen weissen, welcher ebenfalls aus ausgeschiedenem Schwefel bestand. Beim Stehen der Flüssigkeit hatte sich nach Verlauf von 2 Tagen eine geringe Menge eines weissen Niederschlags gebildet, welcher unter dem Mikroskope als ein Gemenge einer pulvrigen Substanz mit Schwefelkrystallen erschien; beim weiteren freiwilligen Verdunsten während zweier Tage bekam ich noch ein wenig Substanz, diese bestand aber fast nur aus einem weissen Pulver.

Nach dem Abfiltriren versetzte ich die alkoholische Flüssigkeit mit Wasser, so lange noch eine beträchtliche Fällung stattfand, liess vollständig absetzen und erhielt damit ein gelblichweisses Pulver. Beide Niederschläge, den

---

*) Dies. Journ. **24**, 6.
) Daselbst **24, 16.
***) Das. **25**, 438.
†) Das. **25**, 441.
††) Das. **25**, 444 u. Ann. de Chim. et de Phys. 1841. 3. Ser. 3. p. 463.

ersterwähnten und diesen durch Fällung erhaltenen, habe ich analysirt.

Den beim freiwilligen Verdunsten entstandenen Absatz, welcher das Trisulfobromisatyd ist, behandelte ich wiederholt mit Schwefelkohlenstoff, um den beigemengten Schwefel zu entfernen; das Präparat erschien nun unter dem Mikroskope als ein homogenes, gelblichweisses Pulver, die Menge war aber so gering, dass ich mich auf die folgende Schwefelbestimmung beschränken musste.

0,2120 Grm. über Schwefelsäure getrocknet, brachte ich in Salpetersäure und liess unter Zusatz von chlorsaurem Kali so lange sieden, bis die Substanz vollständig gelöst war, dampfte auf dem Wasserbade ein, löste den Rückstand in heissem Wasser und behandelte die Lösung mit Chlorbaryum, ich bekam 0,2854 Grm. schwefelsauren Baryt = 18,49 p.C. Schwefel.

Wendet man nun die von Erdmann für das Sulfisatin gegebene Formel auf die Bromverbindung an, so wird die Formel $C_{16}H_5BrNO_2S_2$, welche 18,53 p.C. Schwefel erfordert; die gefundene Menge stammt demnach mit der berechneten genau und man könnte die Bildung dieses Körpers auf gleiche Weise betrachten, wie es von Erdmann beim Sulfisatin geschieht, nämlich als eine der Bromisatinsäure entsprechende Verbindung von 1 Aeq. Bromisatin mit 1 Aeq. Schwefelwasserstoff, worin 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Schwefel vertreten wären. Allein hier bleibt ebenfalls die von Erdmann aufgeworfene Frage zu beantworten, woher dann die Abscheidung des freien Schwefels kommt, die zu bedeutend ist, um als zufällige Erscheinung angesehen werden zu können; ich berechne deshalb für mein Präparat nach Analogie des nächstzubeschreibenden Bisulfobromisatyds die folgende Formel:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{16}	= 96	38,25	
H_5	= 5	1,99	
Br	= 80	31,87	
N	= 14	5,58	
O	= 8	3,19	
S_3	= 48	19,12	18,49
	251	100,00	

Hiernach fällt der gefundene Schwefel blos um 0,6 p.C. zu gering gegen den berechneten aus, und ich bedaure nur dass die ausserordentlich geringe Menge der gebildeten Substanz mir vorläufig keine weiteren Analysen gestattete.

Nach dieser Formel kann man die Bildung dieses Schwefelderivats so betrachten:

$$\underset{\text{Bromisatin}}{C_{16}H_4BrNO_4} + SH = \underset{\text{Bromisatyd}}{C_{16}H_5BrNO_4} + S;$$

$$\underset{\text{Bromisatyd}}{C_{16}H_5BrNO_4} + 3SH = \underset{\text{Trisulfobromisatyd}}{C_{16}H_5BrNOS_3} + 3HO.$$

Das Trisulfobromisatyd wäre demnach Bromisatyd, worin 3 Aeq. Sauerstoff durch 3 Aeq. Schwefel ersetzt sind.

Mit Rücksicht auf das von Erdmann dargestellte Sulfisatin lässt sich nun wohl annehmen, dass vom Isatin und seinen Substitutionsproducten ein Schwefelderivat mit 3 Aeq. Schwefel wirklich existirt; dagegen bleibt es noch zweifelhaft, ob ein solches mit 5 Aeq., wie das auf pag. 281 aufgeführte Sulfochlorisatin ist, besteht, dessen Formel Erdmann nur zweifelnd und als eine Annäherung aufgestellt hat.

Bisulfobromisatyd.

Dieser Körper ist das auf pag. 281 erwähnte durch Fällung mit Wasser erhaltene gelblichweisse Pulver. Obgleich die Fällung erst nach Verlauf von fünf Tagen geschah, so habe ich die Substanz doch noch mit Schwefelkohlenstoff behandelt, um etwa noch anwesenden freien Schwefel zu entfernen; nach dem Ausziehen und Trocknen zwischen Papier und über Schwefelsäure war die Substanz etwas röthlichgrau geworden.

0,2900 Grm. mit siedender Salpetersäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali bis zur vollständigen Lösung behandelt, die freie Säure abgedampft, den Rückstand in siedendem Wasser aufgenommen und mit Chlorbaryum gefällt, gaben 0,2806 Grm. schwefelsauren Baryt = 13,28 p.C. Schwefel.

0,2145 Grm. ebenso behandelt, ergaben 0,2069 schwefelsauren Baryt = 13,24 p.C. Schwefel.

0,2385 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 0,3395 Grm. Kohlensäure und 0,0490 Grm. Wasser.

Gebrauche ich die zweite von Laurent für das Sulfesatyd (Bisulfisatyd) auf p. 281 angeführte Formel, so ist für das Derivat des Bromisatins die Formel:

		Berechnet.	Gefunden. I.	II.
C_{16}	= 96	39,51	38,83	
H_5	= 5	2,06	2,26	
Br	= 80	32,92		
N	= 14	5,76		
O_2	= 16	6,58		
S_2	= 32	13,17	13,28	13,24
	243	100,00		

Das Bisulfobromisatyd kann betrachtet werden als Bromisatyd, worin, 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Schwefel ersetzt sind; die Bildung würde sein:

$$C_{16}H_4BrNO_4 + SH = C_{16}H_5BrNO_4 + S.$$
Bromisatin. Bromisatyd.

$$C_{16}H_5BrNO_4 + 2SH = C_{16}H_5BrNO_2S_2 + 2HO.$$
Bromisatyd. Bisulfobromisatyd.

Wenn der in obigen beiden Bestimmungen gefundene Schwefel um ein ganz Unbedeutendes zu hoch ausfällt, so kann diess vielleicht von der Anwesenheit von etwas Trisulfobromisatyd herrühren, denn ich kann kaum annehmen, dass nach dem wiederholten Behandeln mit Schwefelkohlenstoff noch etwas freier Schwefel zugegen war. Jedenfalls dürfte aber aus der Darstellung und Analyse dieses Präparates hervorgehen, dass die von Laurent für das Sulfesatyd gegebene zweite Formel mit 2 Aeq. Schwefel die richtige ist; auch sind die Eigenschaften beider Körper fast ganz gleich.

Das Bisulfobromisatyd ist ein gelblichweisses Pulver, welches aber nach dem Trocknen und besonders im Lichte und bei höherer als gewöhnlicher Temperatur gelblich oder röthlichgrau wird. In heissem Wasser erweicht es, ist aber unlöslich darin; heisser Alkohol und Aether lösen es mit röthlichgelber Farbe. Beim Erhitzen schmilzt es unter Verbreitung eines stechenden, brenzlichen Geruchs und Entwickelung von Schwefelwasserstoff; es sublimirt eine gelbliche Substanz und viel Kohle bleibt zurück. Die concentrirten Säuren zersetzen es beim Erwärmen. Ammoniak und Kalilauge lösen es unter Bildung verschiedener Zersetzungsproducte; die durch Kalilauge erhaltene bräunliche

Lösung wird bald trübe und giebt einen schwärzlichen Absatz.

Einer der durch Einwirkung von Kali auf in Alkohol gelöstes Bisulfobromisatyd hervorgehenden Körper ist das Sulfobromisatyd. Diese weisse Substanz bekam ich aber mit einer schwärzlich violeten krystallinischen, welche unreines Bromindin zu sein schien, gemengt, und die Darstellung dieses Derivates bietet dieselben Schwierigkeiten, welche Laurent beim Sulfasatyd (Sulfisatyd) erwähnt. Nach Analogie mit diesem Körper würde die Formel und die Bildung des Sulfobromisatyds sein:

$$\underset{\text{Bisulfobromisatyd}}{C_{16}H_5BrNO_2S_2} + KO,HO = \underset{\text{Sulfobromisatyd}}{C_{16}H_5BrNO_3S} + SK + HO$$

was noch zu bestätigen bleibt.

Das Bisulfobromisatyd habe ich auch erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine siedende alkoholische Lösung von Bromisatin, bis diese stark nach dem Gase roch. Bei dieser Bereitung hatte sich die Flüssigkeit nicht so sehr entfärbt, sondern blieb bräunlich; der beim Stehen während mehrerer Tage gebildete weisse Absatz war aber mit einer so beträchtlichen Menge theilweise sehr grosser Schwefelkrystalle gemischt, dass eine Reinigung davon kaum lohnend gewesen sein würde, und konnte ich von dieser Darstellung nur das durch Fällung mit Wasser erhaltene Bisulfobromisatyd gebrauchen.

Die Bildung des Tri- und Bisulfobromisatyds habe ich im Vorstehenden so betrachtet, dass sich zuerst das Bromisatin durch Aufnahme von Wasser in Bromisatyd verwandelt und in diesem alsdann 2 oder 3 Aeq. Sauerstoff durch 2 oder 3 Aeq. Schwefel ersetzt werden. Nimmt man aber Rücksicht darauf, dass sich der Schwefel nicht zu Anfang sondern zu Ende der Operation abscheidet, und will man nicht annehmen, dass der nach obiger Bildungsweise zu Anfang entstehende freie Schwefel in Lösung geblieben ist, so könnte man schliessen, dass sich in der ersten Phase der Reaction schwefelhaltige Verbindungen aus dem Bromisatin bilden; ein Beweis hierfür wird sich aber wohl nicht geben

lassen, indem diese Schwefelderivate nicht krystallisirbar sind und daher schwerlich die Trennung und Reindarstellung der sich zuerst bildenden Verbindungen gelingen wird.

XXVII.
Ueber die *Generatio spontanea.*

Die halborganisirten (pseudoorganisirten) Körper.

Bei Gelegenheit mehrerer Mittheilungen über *Generatio spontanea* an die Pariser Akademie wurde mehrmals auf Frémy Bezug genommen. Diess hat den letzteren Gelehrten veranlasst, seine eigenthümlichen Ansichten darüber und über andere damit in Zusammenhang stehende Erscheinungen im Schooss der Akademie auszusprechen (Compt. rend. t. 58, p. 1165). Wir geben sie, um Missverständnisse zu verhüten, so weit es nöthig ist, mit wörtlicher Uebersetzung wieder.

Zunächst verwirft der Verf. die Annahme der *Generatio aequivoca*, sobald man sich nämlich die Zeugung eines organisirten Wesens, auch des einfachsten, aus Stoffen vorstelle, die nicht die Lebenskraft besitzen. Die chemische Synthese vermöge zwar eine grosse Anzahl Verbindungen (*principes immédiats*) vegetabilischen oder animalischen Ursprungs nachzuahmen, wie z. B. Traubenzucker, Oxalsäure, Harnstoff u. a., aber diesen Synthesen setze die Organisation eine unübersteigliche Schranke entgegen. Es giebt andere viel weniger beständige, aber in ihrer Constitution viel verwickeltere Verbindungen, welche der Chemiker nicht darstellen kann, obwohl sie auch nur Kohlenstoff, Wasserstoff Sauerstoff, Stickstoff, nebst Posphor, Schwefel und Salzen enthalten. Das sind Albumin, Fibrin, Caseïn, Vitellin; man kann sie nicht als bestimmte *principes immédiats* ansehen, sondern sie stehen zwischen diesen und dem organisirten Gewebe mitten inne, darum nennt sie der Verf. *halborganisirt.*

„Sie sind noch nicht“, fährt er fort, „organisirt, aber dennoch mit einer wirklichen Lebenskraft begabt, denn

unter dem Einfluss feuchter Luft zersetzen sie sich wie lebende und wirklich organisirte Körper."

„Sie befinden sich rücksichtlich ihrer Organisation, der Bildung der Gewebe, der Erzeugung von Fermenten und der Fäulniss fast in demselben Zustand wie ein trocknes Samenkorn, welches Jahre über dauert ohne Zeichen der Vegetation zu geben, welches aber unter dem Einfluss von Luft, Feuchtigkeit und Wärme keimt."

„Die halborganisirten Körper, welche alle Elemente der Organe enthalten, können wie das trockne Samenkorn in einem Zustand organischer Unbeweglichkeit sich erhalten, sie können aber auch aus diesem heraustreten, wenn die Umstände der organischen Entwickelung günstig sind. Dann erfahren sie in Folge der ihnen innewohnenden Lebenskraft successive Zersetzungen, sie lassen neue Ableitungsproducte entstehen und erzeugen Fermente, deren Bildung nicht vermöge einer *generatio spontanea* geschieht, sondern *durch eine in den halborganisirten Körpern präexistirende Lebenskraft, die sich einfach fortgesetzt hat, indem sie ihre Gegenwart durch die mannigfaltigsten organischen Umbildungen bemerkbar machte.*"

„Es ist jetzt nicht an der Zeit, alle die Begingungen aufzuzählen, unter denen die halborganisirten Körper an den wirklichen Erscheinungen der Organisation activen Theil zu nehmen vermögen; aber eine ihrer wichtigsten Theilnahmen ist die der organischen Mitleidenheit (*entraînement organique*). Man weiss, wie leicht ein veränderlicher Körper einen anderen in die Zersetzung mit hineinziehen kann, so z. B. veranlassen die verschiedenen Oxydationsprocesse bei der Salpeterbildung auch die Oxydation des Ammoniaks, der stickstoffhaltigen Körper und des Stickstoffs selbst, wie neuerlich Chevreul zeigte."

„Die halborganisirten Körper können überhaupt eine vitale Erschütterung erfahren und sich selbst organisiren durch die Einwirkung lebender Körper, deren Einfluss sie ausgesetzt sind. So verstehe ich die Rolle der Eiweisssubstanzen in den Erscheinungen der organischen Entwickelung und Zersetzung und in der Bildung der Fermente."

„Ich betrachte sie also nicht als einfache Nahrungsmittel für Thiere und Pflanzen, welche die einzigen Bewirker der

Gährungen wären, sondern ich theile ihnen eine directe Aufgabe zu und behaupte, dass sie unter den vorher angeführten Einflüssen sich wirklich *und völlig organisiren und Fermente erzeugen können, die weder von einem Korn, noch von einem Ei herstammen, sondern von einem halborganisirten Körper, dessen Lebenskraft activ geworden ist.* [Wie sich diese Annahme, wenn man sich überhaupt daraus eine klare Vorstellung zu machen im Stande sein sollte, mit dem Protest des Verf. gegen eine *generatio aequivoca* vereinigen lässt, ist schwer abzusehen. D. Red.]

„Wenn diese Ideen angenommen würden, so würden sie den Vortheil besitzen, einerseits die Rolle zu erklären, welche die organisirten Wesen unläugbar in den Erscheinungen der Gährung und Zersetzung spielen, andererseits den für mich eben so unläugbaren wesentlichen Antheil der eiweisshaltigen Medien, in denen sich Fermente entwickeln."

„Der Zweck dieser Mittheilung ist, festzustellen, dass die halborganisirten Körper mit einer vitalen Beweglichkeit ausgerüstet sind, aus der sich mehrere der Phänomene erklären lassen, welche gegenwärtig die Aufmerksamkeit der Physiologen in Anspruch nehmen."

Mit Bezug auf diese Mittheilung Frémy's macht E. Baudrimont darauf aufmerksam, dass er schon im Jahre 1851 bei seiner Untersuchung der Mineralwässer von Vichy auf eine eigenthümliche organische Substanz gestossen sei, aus der nach seiner Ansicht die zahlreichen Algen (*Oscillaria thermalis*) entstehen, welche sich in jenem Wasser unter gewissen Bedingungen vorfinden (Compt. rend. t. **59**, p. 52). Wenn nämlich jene Thermalwässer mit Luft und Licht in Berührung kommen, so entsteht eine schleimige amorphe Substanz, die man Baregin oder Glairin genannt hat. Zwischen den Haufen von Oscillaria entdeckt das Mikroskop eine halb- oder pseudoorganisirte Materie, die keine runden Zellen bildet wie der Urschlauch, sondern eine Art von Netz von unregelmässigen Maschen wie das thierische Gewebe. „Diese pseudoorganisirte Form ist sicherlich(?) ein Uebergang des amorphen Baregins zur thermalen Pflanze; sie ist deren Ausgangspunkt, Ferment." Zu deren Entstehung sind vier Factoren erforderlich: eine gelöste orga-

nische Substanz, eine bestimmte Temperatur, Luft und Licht. Die gegen das directe Sonnenlicht geschützten Quellen erzeugen keine Oscillarien, erst ihr Abfluss im Freien enthält deren. Dagegen sind sie in den lichtvollen Quellen sehr reich vorhanden und während sie im Sommer üppig wuchern, nehmen sie im Herbst bedeutend ab.

Neben dieser Aehnlichkeit seiner früheren Betrachtungen über die Entstehung der Conferven findet Baudrimont doch einen grundsätzlichen Unterschied zwischen seinen und Frémy's Ansichten, insofern der Letztere die Generatio spontanea leugne, er aber gerade im Gegentheil dieselbe behaupte und selbst wenn das Experiment diese Annahme nicht stützen sollte, so sei sie ein legitimes Bedürfniss für die Erklärung aller der Erscheinungen, die sich nach und nach an der Oberfläche unserer Erde abgewickelt haben.

[Man sieht, dass Baudrimont's Anschauungsweise wenigstens consequenter als die Frémy's ist, er scheint aber auch nicht des Letzteren Mittheilung bis zu Ende gelesen oder sie nicht verstanden zu haben, sonst würde er ihn gerechter Weise als seinen Partner begrüsst haben.
D. Red.]

XXVIII.
Ueber die Dichtigkeit des Kohlenstoffs in seinen Verbindungen.

Von

E. J. Maumené.

(Compt. rend. t. 59, p. 1089.)

Eine hauptsächliche Schwierigkeit, welche der künstlichen Darstellung von Diamanten im Wege steht, ist die je nach den Verbindungen verschiedene Dichtigkeit des Kohlenstoffs.

Am ersten würde er sich darstellen lassen aus solchen Substanzen, in welchen der Kohlenstoff dieselbe Dichtigkeit hat wie der natürliche Diamant.

Das Terpentinöl $C_{20}H_{16}$ enthält nur Kohlenstoff und Wasserstoff:

15	Gewichtsth.	Kohlenstoff.
2	„	Wasserstoff.
17	Gewichtsth.	Terpentinöl.

Da über die Molekularstructur dieser Verbindung etwas sicheres noch nicht bekannt ist, so kann man darüber folgende Hypothesen aufstellen:

1) Der Kohlenstoff existirt darin als Diamant, oder mit der Dichtigkeit des Diamanten.

2) Beide Körper, Kohlenstoff und Wasserstoff sind ohne Condensation verbunden, der Kohlenstoff mit der dem Diamant entsprechenden Dichte, der Wasserstoff mit dem Volumen, welches einer der für ihn in seinen Verbindungen gefundenen Dichtigkeiten entspricht. Setzt man die letztern gleich x, so hat man:

$$\frac{15}{3,53} + \frac{2}{x} = \frac{17}{0,86}$$

und x = 0,1288.

Mit dieser Dichte tritt der Wasserstoff mehrfach, hauptsächlich im Wasser auf, da nach Kopp der Sauerstoff in den Metalloxyden eine der folgenden Dichten hat:

6,25
oder die Hälfte 3,125
oder das Viertel 1,5625

Nehmen wir für den Sauerstoff im Wasser die grösste Dichte, 6,25, und den Wasserstoff ohne Condensation an, so haben wir

$$\frac{8}{6,25} + \frac{1}{x} = \frac{9}{1},$$

und x = 0,1295, für die Dichte des Wasserstoffs, was mit der obigen Zahl sehr gut stimmt.

Daraus kann man also ziemlich sicher schliessen, dass der Wasserstoff im Wasser die Dichte 0,1295 hat, dass er ebenso dicht im Terpentinöl ist und folglich der Kohlenstoff in demselben als Diamant vorhanden ist.*)

*) Wollte man für den Wasserstoff eine andere Dichte annehmen, so könnte dieselbe nur geringer sein und die des Kohlenstoffs grösser.

Mehrere andere Kohlenstoffverbindungen, so das Faraday'sche Sesquichlorid C_4Cl_6 geben dasselbe Resultat, wenn man für Chlor die von Kopp aus den Chlorüren von K,Ca,Sr,NH_4,Cu,Hg gefundene Dichte annimmt.

Andere Verbindungen haben eine geringere Dichte, so das Benzol.

Durch Rechnungen und Betrachtungen, auf die ich mich hier nicht weiter einlassen kann, bin ich zu der Ansicht gekommen, dass die Jodüre des Kohlenstoffs C_4J_6 oder C_4J_4 denselben mit der ungefähren Dichte 3,53 enthalten müssen. Sie müssen sehr leicht zu zersetzen sein, da sie wegen ihrer Unbeständigkeit noch nicht isolirt haben erhalten werden können.

In den Lehrbüchern findet sich zur Darstellung des Jodkohlenstoffs das Verfahren von Sérullas angegeben, wonach man

1 Theil $C_4H_4J = 1$ Aequivalent
und 4 Theile $HgCl = 8{,}3$ Aequivalent

mit einander erhitzen soll. Hierbei erhält man aber statt des Jodürs nur eine chlorhaltige Flüssigkeit, deren Analyse ich nächstens veröffentlichen werde.

Hofmann (Annales de Chimie et de Physique 3. sér. t. 61, 224) erwähnt einen Versuch, bei welchem sich wahrscheinlich das eigentliche Jodür bildet, es ist das die Erhitzung von Jodoform auf 150° in geschlossenen Röhren wobei sich Methylenjodid $C_2H_2J_2$ bilden soll.

Demnach wäre die Zersetzung:

$$2C_2HJ_3 = C_2H_2J_2 + C_4J_4$$

Hofmann spricht nur von dem ersteren, das zweite, bis jetzt noch nicht bekannnte, würde vielleicht zur Darstellung von Diamanten dienen können.

Meine Versuche, die Kohlenstoffjodüre danach zu bereiten, waren alle von ungünstigem Erfolg.

XXIX.
Ueber die Wirkung von Chlorpikrin und Chloroform auf essigsaures Kali.

Von

Henry Basset.

(Journ. of the chem. society. Ser. 2. vol. 3, p. 31.)

Haben auch die folgenden Versuche nicht zur Auffindung einer neuen Substanz geführt, so sind sie doch nicht ohne Interesse, theils als weitere Beweise für die Art der Wirkung jener Körper, theils da sie die Ansicht bestätigen, dass ihre Constitution aus dem Verhalten ihrer Aethylderivate zu erklären sei, indem die in ihnen enthaltenen C und CH Atome eine entschiedene Neigung haben, statt der vier- oder dreiatomigen Alkoholderivate die entsprechende Kohlen- und Ameisensäure zu bilden.

Chlorpikrin zersetzt sich mit geschmolzenem essigsauren Kali und Alkohol in einem verschlossenen Gefäss auf 100° erhitzt, sehr rasch ohne Gasentwicklung, unter Bildung von Chlorkalium und einer sauren Lösung, aus welcher sich beim Abkühlen ein krystallisirtes Salz in bedeutender Menge abscheidet. Zuerst wurde auf 4 Aequivalente essigsaures Kali ein Aequivalent Chlorpikrin genommen, da aber dabei stets ein Theil des letzteren unzersetzt blieb, so wurden schliesslich 9 Aequivalente essigsaures Kali angewendet, wobei fast alles Chlorpikrin verbraucht wurde.

Die alkoholische Lösung wurde noch heiss von dem Chlorkalium abfiltrirt und setzte theils freiwillig, theils nach dem Eindampfen eine Menge nadelförmiger Krystalle ab. Das Destillat besass einen deutlichen Geruch nach Essigäther und reagirte sauer.

Aus der Analyse des Salzes ergab sich, dass dasselbe doppelt essigsaures Kali war. Demnach geht die Zersetzung nach folgender Gleichung vor sich:

$$CNO_2Cl_3 + 9C_2H_3KO_2 + 3C_2H_6O =$$
$$= 3KCl + KNO_2 + K_2CO_3 + \underset{\text{Essigäther.}}{3C_4H_8O_2} + \underset{\text{Doppelt essig- Kali.}}{3C_4H_7KO_4}.$$

Auch salpetrigsaures und kohlensaures Kali konnten deutlich mit den gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen werden.

Chloroform wurde bei derselben Behandlung nur schwach angegriffen, stieg aber die Temperatur auf 125°, so bildete sich eine reichliche Menge Chlorkalium, und nach drei bis vier Stunden war die Reaction beendigt. Beim Oeffnen der Röhre entwich etwas Kohlenoxydgas. Das beim Destilliren zurückbleibende Salz war mit dem durch Chlorpikrin erhaltenen völlig identisch. In diesem Falle entspricht der Reaction die Gleichung

$$\text{€HCl}_3 + 6\text{€}_2\text{H}_3\text{K}\Theta_2 + 2\text{€}_2\text{H}_6\Theta =$$
$$= 3\text{KCl} + \text{€HK}\Theta_2 + 2\text{€}_4\text{H}_8\Theta_4 + 2\text{€}_4\text{H}_7\text{K}\Theta_4.$$

Die Ameisensäure wurde durch Reduction von Quecksilberchlorid und die Bildung von Kohlenoxyd beim Erwärmen mit Schwefelsäure in der Mutterlauge des doppeltessigsauren Kalis nachgewiesen.

Beim Erhitzen eines Theils Chlorpikrin mit drei Theilen Anilin bis 145° trat eine lebhafte Reaction unter Stickstoffentwicklung ein. Siedendes Wasser zog aus dem Product eine Substanz aus, der von Hofmann aus dem Vierfachchlorkohlenstoff erhaltenen ähnlich, ausserdem löst sich das Hydrochlorat einer festen Base, die nach der Analyse Kohlenstoff-Triphenyl-Triamin war.

XXX.

Ueber eine neue allgemeine Eigenschaft der Aether.

Von

H. Gal.

(Compt. rend. t. 59, p. 1049.)

Eine der allgemeinsten und merkwürdigsten Eigenschaften der Aether ist ohne Zweifel die Zersetzung in Alkohol und die entsprechende Säure, welche sie durch Al-

kalien beim Erhitzen erleiden. Es lag nun die Möglichkeit vor, dass durch andere Reagentien eine analoge Zersetzung stattfinden könnte.

Lässt man das Chlorid eines Säureradicals auf einen Alkohol wirken, so entsteht der der Säure entsprechende Aether und Salzsäure, also:

$$ACl + \left.\begin{matrix}B\\H\end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix}B\\A\end{matrix}\right\} O_2 + HCl.$$

wenn A ein Säureradical, B ein Alkoholradical bezeichnet. Aehnlich verhalten sich die Bromide und Jodide, indem sich Brom- oder Jodwasserstoff und ein zusammengesetzer Aether bilden.

Ich versuchte nun das Umgekehrte, ob durch Bromwasserstoffsäure nicht ein Aether zersetzt werden könnte, was nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix}B\\A\end{matrix}\right\} O_2 + HBr = \left.\begin{matrix}B\\Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}A\\H\end{matrix}\right\} O_2$$

und nicht nach folgender

$$\left.\begin{matrix}B\\A\end{matrix}\right\} O_2 + HBr = \left.\begin{matrix}B\\H\end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix}A\\Br\end{matrix}\right\}$$

hätte geschehen müssen, da das gebildete Säureradicalbromid auf den entstehenden Alkohol einwirken musste. Zu den hierzu nöthigen Versuchen wendete ich Bromwasserstoffsäure an, weil sie weniger beständig als Salzsäure, aber beständiger als Jodwasserstoffsäure ist.

Wirkung von Bromwasserstoffsäure auf Aether aus der Fettsäurereihe $C_{2n}H_{2n}O_4$. Bringt man in eine Röhre Ameisenmethyläther, der mit völlig trockner Bromwasserstoffsäure gesättigt ist und erhitzt dann die zugeschmolzene Röhre mehrere Stunden lang im Wasserbade, so entwickeln sich nach dem Oeffnen derselben bei schwachem Erwärmen brennbare, ätherischriechende Dämpfe, die sich condensirt als Methylbromid ausweisen. Nach mehrmaligem Wiederholen dieses Versuches bleibt in der Röhre eine saure, bei 100° siedende, in Wasser wie in Kali lösliche Flüssigkeit — Ameisensäure.

Ein gleiches Verhalten zeigen das essigsaure, buttersaure und önanthylsaure Methyloxyd, es bildet sich Methylbromid und die entsprechende Säure.

Wendet man statt der Holzgeistäther die Weingeistäther an, so erhält man Aethylbromid.

Wirkung von Bromwasserstoffsäure auf Aether der aromatischen Säuren $C_{2n}H_{2n-8}O_4$. Bei wiederholtem Sättigen des benzoësauren Methyloxyds und Aethyloxyds mit Bromwasserstoff und Erhitzen des Gemischs im Wasserbad tritt dieselbe Trennung wie oben ein.

Auf die Aether der Oxalsäurereihe, Oxaläther, Bernstein- und Korksäureäther ist die Wirkung dieselbe; bei dem Kohlensäureäther sollte sich die bis jetzt isolirt noch nicht bekannte Verbindung $C_2H_2O_6$ abscheiden, sie zersetzte sich aber im Entstehen in Kohlensäure und Wasser.

Salpeteräureäther lieferte ebenfalls keine Säure, indem sich die Salpetersäure unter Bildung von rothen Dämpfen zersetzte.

Die beim Auflösen der Bromwasserstoffsäure in einem Aether freiwerdende Wärme ist zwar ziemlich merklich, um aber die Reaction zu vollenden, muss man gewöhnlich das Gemisch noch einige Zeit auf 100° erhitzen.

XXXI.

Ueber die Kohlung des Eisens durch Cementation. Chemische Natur des Stahls.

Die Discussionen im Schosse der Pariser Akademie über die Cementation des Eisens d. h. die Verwandlung des weichen Eisens in Stahl sind in der zweiten Hälfte des verflossenen Jahres lebhaft zwischen Margueritte und Caron geführt worden und betrafen die Fundamentalfrage: welche Bedingungen sind erforderlich, damit aus weichem Eisen Stahl werde?

Bekanntlich war in den letzten Jahren eine neue Ansicht von Frémy, welche man die Stickstofftheorie nennen könnte (s. dies. Journ. 84, 84), vermöge deren die Anwesenheit des Stickstoffs bei der Stahlbildung unerlässlich ist,

von manchen Seiten mit günstigen Augen aufgenommen, indessen bekämpfte sie schon Caron und sie scheint gegenwärtig ziemlich beseitigt zu sein. Gleichwohl verlangten Caron's Anschauungen zufolge deren in der Praxis die Cementation vermittelst der alkalischen Cyanüre vor sich gehe, ebenfalls die Anwesenheit des Stickstoffs, und der Frage eigentlicher Kern, ob Kohlenstoff allein Stahl zu erzeugen vermöge oder nicht, wurde zuerst von Margueritte (s. dies. Journ. **92**, 497) experimentell zu lösen versucht und um diesen Punkt drehen sich die Meinungsaustausche Margueritte's und Caron's, über die wir jetzt Bericht erstatten wollen.

Beide Gelehrte haben mancherlei Versuche gemacht, welche sie einander gegenüber stellten, ohne dass ihre Theorie der Stahlbildung eine Versöhnung gefunden hätte. Margueritte behauptet die Cementation durch Kohle ohne Zutritt von Stickstoff, speciell durch die Einwirkung des Kohlenoxyds, Caron läugnet dieselbe bei blosser Berührung des Eisens mit reiner Kohle oder Kohlenoxyd, gesteht dieselbe zu bei Anwesenheit von Grubengas, und hält in der Praxis der Cementstahlfabriken für das eigentlich Wirksame die in den Kohlenpulvern vorhandenen alkalischen Salze, welche in der Hitze des Stahlofens mittels des Stickstoffs der Luft zu Cyanüren werden.

Verfolgen wir nun die einzelnen Mittheilungen der beiden Streiter so viel als nöthig in das Detail ihrer Argumente und Experimente und nehmen am Schluss Kenntniss von den Versuchen einiger anderer Forscher, die zu diesem Punkt in mehr oder weniger naher Beziehung stehen.

Margueritte sucht zuerst (Compt. rend. t. **59**, p. 185) die Thatsache festzustellen, ob Kohlenoxyd wirklich das Eisen kohle, wie es schon vor längerer Zeit Leplay behauptet hatte, oder ob diess nicht der Fall sei, wie später Leplay und Laurent gemeinschaftlich erprobt zu haben meinten. Dass jenes Gas eine stark reducirende Wirkung auf Eisenoxyd ausübt, ist niemals ferner in Zweifel gezogen worden.

Die Versuche Margueritte's wurden in folgender Weise angestellt: Man leitete über feinen sorgfältig abgescheuer-

ten Eisendraht, der sich in einem aussen und innen glasirten Porcellanrohr befand, Kohlenoxyd, welches aus reiner Oxalsäure und reiner Schwefelsäure entwickelt wurde, durch mehrere Gefässe mit Kalilauge, dann durch Barytwasser, hierauf durch Röhren mit Kalihydrat und schliesslich durch solche mit Bimstein, in Schwefelsäure getränkt, passiren musste, ehe es in das Porcellanrohr eintrat.

Ebenso wurde später reines Eisen behandelt, welches durch Glühen des Oxalats in Wasserstoff bereitet war, und um die etwaigen Einwürfe wegen Stickstoffgehalt des Eisens zu beseitigen, glühte man die weichen Eisenlamellen, bevor sie der Wirkung des Kohlenoxyds ausgesetzt wurden, lange Zeit in einem Wasserstoffstrom (s. dies. Journ. **84**, 92). Es blieb nur noch die Beobachtung Caron's, wonach Kohlenoxyd ein siliciumhaltiges Eisen unter Bildung von Kohleeisen und Kieselsäure zersetzt, zu berücksichtigen. Zur Beurtheilung des hieraus etwa erwachsenden Kohlengehalts analysirte der Verf. die der Einwirkung des Kohlenoxyds zu unterwerfenden Proben weichen Eisens und fand den Siliciumgehalt höchst unbedeutend.

Die Resultate der Versuche waren:

1) dass 10,29 Grm. weichen Eisens (mit 0,009 Grm. Siliciumgehalt) an Gewicht um $\frac{4,8}{1000}$ zunahmen und bei 8-stündigem Erhitzen in feuchtem Wasserstoff $\frac{5,3}{1000}$ verloren. Der Siliciumgehalt hätte Anlass geben können zur Ausscheidung von nur $\frac{3,5}{1000}$ Kohlenstoff. [Diese Zahlen stehen im Original als Decimalbrüche 0,0048—0.0053 u. s. w., sind aber aus Versehen als Gewichte 0,0048 Grm. etc. geschrieben und darauf gründete sich der weiter unten zu berührende Angriff Caron's auf diese experimentellen Resultate.]

2) dass reines Eisen (1,318 Grm.) um $\frac{3,5}{1000}-\frac{2,65}{1000}$ an Gewicht zunahm,

3) dass zuvor in Wasserstoff geglühte Eisenlamellen sich in Stahl umwandelten,

4) dass in allen drei Fällen stetige Entwicklung von Kohlensäure stattfand, welche ihren Grund in der Zersetzung des Kohlenoxyds hatte (2Ċ—C=C̈).

Daraus ergiebt sich der Schluss, dass Eisen, Kohlenoxydgas zersetzend, sich Kohlenstoff aneignet und dabei in Stahl übergeht.

Es steht demnach fest, so fährt der Verf. in seinen Betrachtungen fort (Compt. rend. t. 59, p. 376), dass die Umwandlung des weichen Eisens in Stahl sowohl durch Glühen mit Kohle, als auch mit Kohlenoxydgas bewerkstelligt werden kann und das sind die beiden Ursachen, welche in den Cementatitionskästen der Stahlfabriken gleichzeitig wirken. Es ist ferner ausgemacht, dass die Annahme Saundersons', Frémy's u. A. über die Nothwendigkeit des Stickstoffs beim Cementiren mit den Experimenten des Verf. und auch denen Caron's in Widerspruch stehen. Wenn auch nach den Versuchen vieler Forscher Stahl stickstoffhaltig ist, so hat der Stickstoff doch keine Bedeutung für die Entstehung des Stahls, wenn auch als sehr geringe Verunreinigung für die Eigenschaften desselben; ebenso berücksichtigungswerth sind aber auch andere geringe Beimengungen, wie Phosphor, Silicium, Mangan, Chrom, Wolfram, Titan u. s. w., ohne dass aus diesen Jemand die Ansicht herleiten würde, der Stahl sei ein Phospho- Silicio-Chrom-Carburet etc. *Der eigentliche (typische) Stahl ist ein Eisencarburet und steht und fällt mit der Anwesenheit des Kohlenstoffs.*

Caron, welcher rücksichtlich der Rolle des Stickstoffs mit Margueritte übereinstimmt, kann sich jedoch mit Letzterem nicht einverstanden finden in Bezug auf die Ursachen der Entstehung des Stahls und verharrt bei seiner früheren Meinung, dass die alkalischen Cyanüre technisch als die einzigen Stahlbilder anzusehen sein (Compt. rend. t. 59, p. 333). Er behauptet, dass die Absorption des Kohlenstoffs von Seiten des Eisens nach Margueritte's eigenen Versuchen nur etwa $\frac{5}{10000}$ betrage (berechnet nach den oben angeführten Druckfehlern, die Margueritte später hervorgehoben) und dass, wenn auch nach Willkür auf dem in glühendem Kohlenoxydgas befindlichen Eisen viele Procente

Kohlenstoff zur Ausscheidung gebracht werden könnten, wofür Caron eigne und Stammer's Versuche citirt, so sei diess doch keine Cementation des Eisens, wenn nicht nachgewiesen werde, dass die so behandelten Proben sich härten lassen und alle Eigenschaften des Stahls besitzen. Wenn bei der Behandlung des Eisens in Kohlenoxyd sich fortdauernd Kohlensäure entwickelt, so sei Grund zu dem Verdacht vorhanden, dass das angewandte Kohlenoxydgas nicht frei von Sauerstoff gewesen und man hätte es kurz vor dem Eintritt in das Porcellanrohr durch einen Apparat mit pyrogallussaurem Kali leiten sollen.

Darauf corrigirt Margueritte (Compt. rend. t. **59**, p. 518) die angeführten Druckfehler und widerlegt Caron's Einwürfe gegen die Correctheit seiner Versuche. Sein Kohlenoxyd sei völlig rein von Sauerstoff gewesen und hatte 3 Stunden den Apparat durchströmt, ehe der zuvor in Wasserstoff geglühte Eisendraht von 1,5 Mm. Dicke eingeführt wurde. Sofort entwich dann Kohlensäure während dreier Stunden und bei Entfernung des Eisendrahtes aus dem Rohr hörte auch die Kohlensäurebildung fast völlig auf. Der Draht aber war wirklich cementirt.

In seiner Replik hebt Caron hervor (Compt. rend. t. **59**, p. 613), dass die cementirende Wirkung des Kohlenoxyds und selbst des reinen Kohlenstoffs in der Praxis der Stahlfabrikation für nichts gerechnet werden könnten. Denn bekanntlich könne eine einmal zur Cementation gebrauchte Kohle (ohne weitere Zubereitung) nicht wieder ein zweites Mal zu demselben Zweck dienen, die Fabrikanten nehmen stets neue. Seien aber nur die Kohle und das aus ihr in den Kästen sich bildende Kohlenoxyd die Hauptursachen der Cementation, so werde man die Praxis der Fabrikanten als eine verschwenderische gar nicht begreifen. Sehr begreiflich sei sie aber, wenn man den Alkalicyanüren die cementirende Wirkung zuschreibe. Diese Salze werden bei jeder Glühoperation, soweit sie nicht gewirkt haben, flüchtig und die rückständige Kohle wirke erst wieder, wenn sie mit kohlensaurem Alkali bei Anwesenheit von Stickstoff geglüht werde. Dass das Kohlenoxyd keinen Stahl bilde, lehre auch das nach Chenot's Process aus

Mineralien gewonnene Eisen. Dieser Eisenschwamm sei lange Zeit in Rothgluht dem Kohlenoxyd ausgesetzt und dennoch besitze er, in Barren ausgeschweisst, nur die Eigenschaften des Stabeisens, nicht die des Stahls. Auch habe er directe Versuche gemacht, in rothglühenden Porcellanröhren Eisenstäbe von 1 Q. Centim. Dicke und 30 Centim. Länge im Kohlenoxyd zu cementiren, aber sie seien Stabeisen geblieben. Ob die Berührung des Eisens mit Kohle oder Kohlenoxyd eine ganz unbedeutende Cementationswirkung hervorbringe oder nicht, lasse er dahingestellt, aber für die Praxis müsse er sie als gänzlich bedeutungslos bezeichnen.

Darauf erwiedert Margueritte (Compt. rend. t. **59**, p. 726 und p. 821): es handle sich zunächst nur um Feststellung der Thatsache, ob überhaupt glühendes Eisen aus Kohlenoxyd Kohlenstoff assimilire und zu Stahl werde oder nicht. Und diess müsse er durchaus behaupten, dafür sprächen auch folgende erneuerte Versuche. Es wurde reines Eisen (aus Oxalat bereitet), dasselbe zuvor in Wasserstoff geglüht und zusammengesintert, endlich käuflicher Draht verschiedener Quellen, zuvor im Wasserstoff geglüht, drei Stunden lang steigender Temperatur im Strom von Kohlenoxydgas ausgesetzt und lieferten das Resultat, dass sämmtliche Proben nach beendigter Operation völlig cementirt waren.

Material	Art der Erhitzung.	Gewichtszunahme Grm.	in p.C.	Temperatur.
a) 1,239 Grm. Eisen, fein vertheilt	über den Gasrost	0,083	6,6	beginnende Kirschrothgluth
b) 0,664 Grm. gesintertes Eisen	„	0,010	1,5	„
c) 2,439 Grm. Eisen wie in a.	Ofen ohne Dom, Holzkohlen	0,160	6,55	helle Kirschrothgluth
d) 1,424 Grm. Eisen wie in b.	„	0,014	0,98	„
e) 2,482 Grm. Eisen wie in a.	„	0,030	1,21	Silberschmelzhitze.
f) 0,938 Grm. Eisen wie in b.	„	0,0065	0,70	„
g) Draht von 0,0035 M. Durchmesser.	„			
h) 0,982 Grm. Eisen wie b.	Ofen mit Dom, Coaks	0,005	0,51	Kupferschmelzhitze.
i) Draht wie in g.				

Der Schluss daraus ist, dass das Eisen wie in reinem Kohlenstoff so im Kohlenoxydgas zu Stahl wird und diess gelte auch für die Praxis, wenigstens seien hier die Alkalicyanüre nicht die einzigen wirksamen Factoren.

Die Einwände, welche Caron von Seite der industriellen Praxis erhebe, beträfen aber nur eine Frage des Kostenpunkts, nicht der wissenschaftlichen Ueberzeugung von der Unwirksamkeit der schon gebrauchten Kohle. Ohne Zweifel cementire die gebrauchte Kohle auch fernerhin, aber sie sei in ihrer Wirkung zu langsam und erfordere höhere Temperatur und längere Zeit und darum verwürfen sie die Fabrikanten mit Recht. Diese geringere Wirksamkeit beruht auf ihrer Zunahme an Dichtigkeit, wie schon Dumas vor langer Zeit constatirte, und sie vermindert dann ihre Affinität zu Sauerstoff und andere Agentien. Andererseits enthalten die neuen Holzkohlen, besonders die aus Eichen, noch viel Wasserstoff, der später in der Gluth der Cementkästen als Grubengas oder andere Kohlenwasserstoffe von förderlichen Eigenschaften auftrete. Wenn die Fabrikanten die Ursache der Cementirung in den Alkalicyanüren sähen, warum vermischen sie ihre gebrauchten Kohlen nicht mit Asche u. dgl.? Wenn das im Process Chenot gewonnene Eisen nicht cementirt war, so habe es entweder nicht lange genug die Einwirkung des Kohlenoxyds erfahren oder es sei beim Ausschweissen verbrannt. Und Caron's directen Versuchen bei der Behandlung von Eisenstäben in Kohlenoxyd, die negative Resultate gaben, könne er nur die seinigen mit positiven entgegen stellen, in denen Barren von 6 Mm. Seite fast vollständig und Drähte von 3½ Mm. Durchmesser in Zuckerkohle ganz vollständig innerhalb 6 Stunden cementirt wurden. Zeitdauer der Calcination und Temperatur sind dabei von wesentlichem Einfluss.

Die Erwiederung von dem Dichtwerden der Kohle in Folge des Glühens und die daraus entspringende Ungeneigtheit, sich leicht mit Sauerstoff zu Kohlenoxyd zu verbinden, erscheint Caron keine genügende Erklärung für den industriellen Brauch, Kohle nur einmal zur Cementation zu nehmen, abzugeben (Compt. rend. t. **59**, p. 953). Denn wenn überhaupt die geringere Dichte und in Folge

dessen die leichtere Verbrennlichkeit die wahre Ursache der Cementation wäre, so sieht man nicht ein, warum die Stahlfabrikanten lieber die schwerere Eichenkohle statt der leichteren Faulbaumkohle wählen. Dagegen spreche der Alkaligehalt der Eichenkohle für die Ansicht Caron's mit Bezug auf die Wirkung der Alkalicyanüre.

Dafür sprechen ferner zwei weitere Thatsachen: 1) wenn man, statt sie stark zu glühen, die Kohle mit Säuren extrahire und dann getrocknet zum Cementiren brauche, so wirke sie viel schlechter als vorher und doch sei sie in diesem Zustand noch leichter entzündlich; 2) wenn eine stark geglühte zum Cementiren untaugliche Kohle mit Alkalien vermischt und dann bei Gegenwart von Stickstoff mit dem Eisen zusammengeglüht wird, oder wenn man durch den Apparat, der die untaugliche Kohle und das Eisen enthält einen Strom Ammoniakgas leitet, dann bewirkt man schnelle und gründliche Cementation. Endlich ergebe sich aus den Versuchen Percy's, dass man der unmittelbaren Berührung der Kohle mit dem Eisen in der gewöhnlich üblichen Cementationshitze nicht die Ursache der Cementation beimessen dürfe, sondern einem kohlehaltigen Gas und wenn dieses die Kohle nicht mehr entwickeln könne, so wirke sie auch nicht cementirend. Die Versuche Percy's waren nämlich folgende: zwei Stabeisenlamellen brachte man gleichzeitig in ein schwer schmelzbares Glasrohr, beide durch einen Asbestpfropfen von einander getrennt; die erste war in schwach rothgeglühter Zuckerkohle eingebettet, die andere nicht, und während des mehrstündigen Rothglühens leitete man einen Wasserstoffstrom hindurch. Resultat: Beide Lamellen waren cementirt. Derselbe Versuch unter denselben Bedingungen wiederholt nur mit dem Unterschiede, dass die Zuckerkohle vorher bis zur Eisenschmelzhitze erhitzt worden, gab beiderseits negatives Resultat. Es ist also nothwendig, sagt Caron, die Zusammensetzung und Darstellungsweise der zur Cementation bestimmten Kohle zu kennen, denn ganz rein, (d. h. frei von Alkalisalzen) und zu stark erhitzt bewirkt sie keine Cementation. Die Versuche Margueritte's einer gelungenen Cementation durch Diamantstaub hält Caron nicht für discussionfähig, da man die Abkunft des Diamants nicht kenne.

Dass in der hohen Temperatur, wobei Stahl schmilzt, aus Eisen und Kohle unmittelbar Schmelzstahl werde, vorausgesetzt die Quantität der Kohle überschreite nicht das richtige Maass, sei bekannt, das sei aber keine Stahlbildung durch Cementation.

Auf die letzten Einwürfe Caron's antwortet Margueritte Folgendes (Compt. rend. t. **59**, p. 1043).

Was Percy's negative Resultate bei der Cementation mittelst Kohlenoxyd anlange, so seien sie wahrscheinlich durch den zu langsamen Gasstrom ($\frac{2}{3}$ Liter in drei Stunden) veranlasst. Die anderen Versuche Percy's aber mittelst Zuckerkohle scheinen mehr für Margueritte zu sprechen. Denn im ersten trat Cementation durch unmittelbare Berührung mit Kohle, im zweiten durch Kohlenwasserstoffe ein, in beiden Fällen ohne Anwesenheit von Cyanüren. Ueberdiess fügt Percy selbst hinzu: Die Cementation des von der Kohle umgebenen Eisens war stets viel stärker, die Zunahme desselben betrug 1,28 p.C., die des entferntern Stabs 0,251 p.C. Die negativen Ergebnisse, die Percy bei Cementationsversuchen mit sehr stark geglühter Kohle erhielt, sind schon oben erklärt durch die Indifferenz solcher Kohle. Dafür sei auch ein neuer Beleg ein neuer Versuch Caron's (Compt. rend. **59**, t. p. 819), in welchem er vergebens mittelst des in den Gasretorten abgesetzten graphitähnlichen Kohlenstoffs Cementation zu bewirken versuchte. Das Misslingen setzt Caron nicht auf Rechnung des dichten Zustands jener Kohle, sondern auf Rechnug theils seines Schwefelgehalts, theils seines fast gänzlichen Mangels an Alkalisalzen also der wirksamen Cyanüre; denn derselbe Graphit cementirte nach Zusatz von 10 p.C. Pottasche sehr gut.

Nach all diesen Erörterungen beharren die beiden Gelehrten jeder auf seiner ursprünglichen Annahme. Margueritte behauptet: Die Kohle cementirt durch unmittelbare Berührung und in so fern sie Kohlenoxyd bildet, auch vermöge Kohlenwasserstoffs, Caron stellt dagegen die Cementation durch unmittelbare Berührung in Abrede, wenn die Kohle keine Alkalicyanüre enthält, oder deren zu bilden vermag, giebt jedoch die Möglichkeit der Cementation durch

Kohlenwasserstoffe zu, lässt aber die Frage über die Wirkung des Kohlenoxyds sehr zweifelhaft. Denn in letzter Beziehung stehen Versuche gegen Versuche.

Auf Grund der später zu erwähnenden Versuche Deville's über die Zersetzbarkeit des Kohlenoxyds in hoher Temperatur auf die sich auch schon Margueritte in seiner letzten Erwiederung (s. oben) bezieht, tritt Jullien (Compt. rend. t. **60**, p. 35) bei der Erklärung des Cementationsprocesses auf die Seite Margueritte's. Eben so bestätigt er im directen Widerspruch gegen Caron, die Möglichkeit mittelst Graphit zu cementiren. Der in seinen Versuchen gute Resultate liefernde Graphit war jedoch natürlicher aus Deutschland bezogener, nicht Gasretorten entlehnt. Dagegen bestreitet er die cementirende Wirkung des Kohlenoxyds (Compt. rend. t. **59**, p. 915).

Der Verf. hat höchst eigenthümliche Vorstellungen über das Nebeneinandersein verschiedener Stoffe in ein und derselben Substanz und nimmt z. B. an, dass Eisen mit den in ihm anwesenden Metallen oder Metalloiden z. B. Schwefel, Kohle etc. nicht chemische Verbindungen sondern Gemenge bilde,. dass Metalle überhaupt sich nicht unter einander verbinden, dass kirschrothglühender Stahl eine Lösung von flüssigem Kohlenstoff in amorphem Eisen (wenn geschmolzen und ausgegossen), in krystallisirtem Eisen (wenn er die Cementkästen verlässt) sei, gehärteter Stahl und weisses Gusseisen seien Lösungen des krystallisirten Kohlenstoffs in amorphem Eisen, weicher Stahl sei eine Lösung amorphen Kohlenstoffs in amorphem oder krystallisirtem Eisen. Mehrere solcher und ähnliche curiose Assertionen wie z. B. der weisse matte Phosphor ist eine Lösung von festem amorphen oder von flüssigem Wasser in krystallisirtem Phosphor findet man in der Abhandlung des Verf. (Compt. rend. t. **60**, p. 159), aufgezeichnet.

In Bezug auf die Cementation des Eisens hat Cailletet zwei Mittheilungen gemacht, welche Beachtung verdienen. Die eine betrifft die Analyse der in den Cementkästen enthaltenen Gase, die andere eine Methode des Cementirens, die sich veilleicht industriell mit Vortheil mag

verwenden lassen. Die Analyse der Gase haben wir schon früher mitgetheilt (dies. Journ. **94**, 308).

Das neue Verfahren des Cementirens (Compt. rend. **60**, p. 564) besteht darin, dass Stabeisen mit Gusseisen geglüht wird.

Der Verf. erhitzte Eisenstäbe in Berührung mit zuvor entfetteten und von Graphitstaub befreiten Drehspänen von grauem Roheisen in einem Gusseisengefäss, welches mit einem Schraubenverschluss versehen war, ungefähr bis nahe zur Schmelzhitze des Goldes. Nach 24 Stunden waren die Stäbe cementirt und zeigten nach dem Schmieden ein vortreffliches Korn. Andere in demselben Raum befindliche nicht mit den Drehspänen in Berührung gewesene Stäbe waren nicht cementirt. Jedenfalls waren also die durch das Eisengefäss etwa eingedrungenen Heerdgase nicht die Ursache der Cementirung. In anderen Versuchen wurden Stabeisenstäbe polirt und gravirt und ein Theil von ihnen mit Drehspänen geglüht. Sie besassen, verglichen mit den zurückbehaltenen genau dieselbe Gestalt und Gravirung, auch die Politur war ohne Blasen und dennoch waren sie völlig cementirt.

Die Zunahme an Kohlenstoff bei dieser Operation betrug im Mittel 0,48 p.C.

Wenn diese Cementirung bei einer viel niedrigeren Temperatur, wie es scheint, vor sich geht, als die gewöhnliche, so darf man erwarten, dass diess Verfahren Eingang in die Praxis finden werde. (Ob aber das Material der Drehspäne noch seinen Werth wie vorher besitzt, vielleicht nach öfterem Gebrauch sogar in Stahl oder Stabeisen übergeht?).

XXXII.

Ueber die Dissociation (das Zerfallen) des Kohlenoxyds.

Obwohl wir das wesentliche Ergebniss der Versuche H. St. Cl. Deville's über diesen Gegenstand schon früher

mittheilten halten wir es bei dem hohen Interesse und der Bedeutsamkeit derartiger Zerlegungen für nöthig noch einmal darauf zurückzukommen und speciell den Apparat und die Experimentirweise zu beschreiben, deren der Verf. sich zur Zerlegung des Kohlenoxyds bediente (Compt. rend. 59, 873), zumal dieser Apparat nicht nur zu Versuchen gleichen Zwecks, sondern auch zu manchen anderen verwendbar erscheint.

Die Vorrichtung für die Dissociation des Kohlenoxyds hat die Aufgabe, in gleicher Art zu wirken, wie etwa der durch Gase durchschlagende elektrische Funke wirkt, nämlich an einer gewissen Stelle durch seine Hitze eine Zersetzung hervorzubringen, deren Producte, mit der übrigen überwiegenden Gasmenge sich mischend, nicht wieder so hoch erhitzt werden, dass sie sich von Neuem wieder vereinigen können. Die Absicht erreicht der Verf. durch folgende Anordnungen:

Ein Porcellanrohr wird beiderseitig mit Korken verschlossen, die doppelt durchbohrt sind. In das eine Loch der beiden Korke wird ein dünnes Messingrohr von 8 Mm. Durchmesser gesteckt, in die beiden anderen Löcher je ein kurzes beiderseitig offenes Glasrohr, durch deren eines das Kohlenoxyd eintritt, um in der Porcellanröhre sich zu verbreiten, durch deren anderes die Gase, die bei der Zersetzung im Porcellanrohr entstehen, entweichen.

Wurde nun das Porcellanrohr einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt und während dieser Zeit durch das eine Glasrohr ganz reines Kohlenoxyd eingeleitet, durch das Messingrohr ein schneller Strom kalten Wassers geschickt, das gegenüberliegende zweite Glasrohr aber mit einem Kugelapparat, der Barytwasser enthielt, in Verbindung gesetzt, so beobachtete man in lebhafter Rothgluth die Trübung des Barytwassers und an dem Messingrohr hatte sich, soweit es im Porcellanrohr lag, flockiger Kohlenstoff abgesetzt.

Der Process ist also der: das Kohlenoxyd, welches die untere glühende Wand des Porcellanrohres bestreicht, zersetzt sich theilweis in Kohle und Sauerstoff und diese Producte steigen in die Höhe, treffen in der Mitte das kalte Messingrohr, dessen Temperatur etwa $+10^{0}$ beträgt, und

hier setzt sich der Kohlenstoff ab. Mit dieser Erklärung stimmt auch die Thatsache überein, dass die Kohle nur auf der untern Seite des Messingrohres anklebt. Der Sauerstoff des einen zersetzten Aequivalents Kohlenoxyd verbindet sich mit einem unzersetzten Antheil des Gases zu Kohlensäure und nicht wieder mit dem einmal abgeschiedenen zu sehr abgekühlten Kohlenstoff.

Der oben beschriebene Apparat wird mit einigen Modificationen sehr werthvolle Dienste bei Gasuntersuchungen mancherlei Art leisten können. Macht man z. B. ins Messingrohr eine sehr feine Spalte und lässt das Wasser durch ein hinreichend langes senkrechtes Rohr abfliessen, so besitzt man eine Art Trommelgebläse, durch welches man Gase schnell aussaugen und die heissesten schnell abkühlen kann.

Es ist auffallend, wie wenig das von Wasser durchflossene Messingrohr sich selbst im glühendsten Ofen erhitzt und man kann z. B. Lakmusauflösung auf die äussere Wand aufstreichen, ohne dass diese nachher nur im Mindesten verkohlte. Die Masse der abkühlenden Vorrichtung, welche im Vergleich zu dem sehr heissen Antheil der Gase eine überwiegende ist, und die äuserst schlechte Wärmeleitungsfähigkeit der Gase kommen hier zusammen, um die gewünschte Wirkung hervorzubringen.

XXXIII.

Ueber den Durchgang der Gase durch feste homogene Körper.

Die frühere Beobachtung über die Permeabilität von Metallröhren für Gase (s. dies. Journ. **92**, 498) veranlasste H. St. Cl. Deville zu weiteren Versuchen mit dicken Eisenröhren, die gehämmert und gezogen und bei gewöhnlicher Temperatur für Gase völlig undurchlässig waren. (Compt. rend. t. **59**, p. 102).

Es wurde eine aus geschmolzenem Eisen (kaum kohlehaltig) kalt ausgezogene Röhr von etwa 3 Mm. Dicke

(soll wohl heissen Wandstärke) mit ihren beiden Enden an zwei sehr feine Kupferröhren angelöthet, deren jede an ihrem Ende einen Hahn trug. Der eine Hahn gestattete oder versperrte einfach den Zutritt eines beliebigen Gases, der andere am entgegengesetzten Ende war ein Dreiwegehahn und gestattete die Verbindung des Rohres entweder mit einem Manometer mit comprimirter Luft oder mit einem in einer Wanne über Wasser oder Quecksilber befindlichen Eudiometerrohr. Diese Eisen-Kupferröhre wurde mittelst doppelt durchbohrter Korke in eine glasirte Porcellanröhre eingelegt, welche ein wenig länger als das Eisenrohr war. Durch die Korke gingen noch je ein Glasrohr, durch welche man Gase in den ringförmigen Raum des Porcellanrohres, welcher das eiserne umgab, leiten konnte.

Liess man nun Stickstoff sowohl in das eiserne Rohr wie in den ringförmigen Zwischenraum treten und erhitzte, bis das Manometer Constanz zeigte, wenn der Zuführungshahn des Eisenrohres geschlossen wurde, so trat in dem Fall, dass man jetzt in den ringförmigen Zwischenraum Wasserstoff strömen liess, die sonderbare Erscheinung ein, dass das Quecksilber im Manometer (bei gleichbleibender Temperatur) stieg und zwar derartig, dass der Druck auf's Doppelte wuchs.

Der Wasserstoff drang also von aussen durch die Wände der Eisenröhre und addirte seinen Druck zu dem des Stickstoffs, welcher nicht nach aussen diffundirte, ausser wenn die Temperatur zu hoch gesteigert wurde.

Wenn der Druck sein Maximum erreicht hatte, wurde das im Eisenrohr enthaltene Gas in das Eudiometerrohr abgelassen. Während der ganzen Dauer des Experiments strömte der Wasserstoff mit constanter Geschwindigkeit durch den ringförmigen Zwichenraum.

Auf dieselbe Weise machte der Verf. eine grosse Anzahl Versuche, die in einer Tabelle verzeichnet sind, aus welcher wir nur einige Daten entnehmen.

Bei 1000—1200° circa war der äussere Druck des Wasserstoffs 755 Mm., der innere 1471 und die Zusammensetzung der Gase im Innern 51,2H 2,2 Ċ und 46,6 N.

	Gaszusammensetzung.		
	H	Ċ	N
Bei 1400° ca. äusserer Druck 756 Mm., innerer 1426	66,9	4,5	28,6
Bei 1400° ca. äusserer Druck 760 Mm., innerer 1451	57,4	5,2	37,4
Bei 1400° ca. äusserer Druck 760 Mm., innerer 1212	68,9	2,3	28,8
Bei 1400° ca. äusserer Druck 760 Mm., innerer 1090	85,1	—	14,9
Bei 1400° ca. äusserer Druck 760 Mm., innerer 980	87,5	—	12,5
Bei 1400° ca. äusserer Druck 760 Mm., innerer 1851	64,8	10,4	25,8.

Wenn man die Temperatur plötzlich zu einer bedeutenden Höhe steigert, sinkt der Druck im Manometer, um bei geminderter Temperatur seinen ursprünglichen Werth wieder einzunehmen. Diess ist wohl nicht anders zu erklären, als dass die Röhrenwand in hoher Temperatur so porös wird, dass nun auch die Diffusion des Stickstoffs nach aussen eintreten kann während in niederer Temperatur Wasserstoff allein hinein diffundirt.

Es sind diese Erscheinungen so ungewöhnliche in Bezug auf unsere jetzigen Kenntnisse über Diffusion, dass der Verf. noch keine allgemeinen Schlüsse ziehen will, ehe er nicht noch sorgfältiger die einzelnen Phasen der Experimente von Neuem beobachtet haben wird.

XXXIV.
Notizen.

1) Darstellung und Eigenschaften des Sauerstoffs.

In der am 8. Juli gehaltenen Sitzung des physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M. theilte Prof. Boettger zunächst seine Erfahrungen über eine einfache Darstellungsweise des Sauerstoffgases mit, über welche er zwar schon im Jahr 1851 (laut Jahresber. des physikal. Vereins von 1852—53) im Kreise der Mitglieder des Vereins einen Vor-

trag gehalten, derselben auch gelegentlich einer Mittheilung des Dr. Fleitmann über denselben Gegenstand auf der Bonner Naturforscherversammlung im Jahre 1857 kurzer Erwähnung gethan (laut amtl. Bericht der Bonner Naturforscherversammlung p. 187), aber jetzt in sofern noch einmal glaubte zur Sprache bringen zu müssen, als es Herrn Fleitmann, nach so eben erfolgter Publication seines in Bonn gehaltenen Vortrags: „über eine zweckmässige Methode der Sauerstoffdarstellung," im diesjährigen Aprilheft der Liebig'schen Annalen, gefallen habe, dieser seiner (des Prof. Boettger's) früheren Beobachtung mit keiner Silbe zu gedenken, sondern dieselbe gänzlich zu ignoriren. Fleitmann empfiehlt in jenem Aufsatze eine Lösung von Chlorkalk mit einer Spur von frisch bereitetem Kobaltsuperoxyd (Nickelsuperoxyd wirke ähnlich, nur nicht so energisch) bis auf circa 80° C. zu erhitzen; der Chlorkalk zerfalle hierbei einfach in Chlorcalcium und Sauerstoff, welch' letzterer, unter leichtem Aufschäumen der Flüssigkeit, in Gasgestalt entweiche, und wobei die Wirkung des Kobaltsuperoxyds offenbar eine ganz ähnliche sei, wie die des Stickoxydgases bei der Schwefelsäurefabrikation. Prof. Boettger's 6 Jahre früher gemachte Beobachtung bezieht sich auf das merkwürdige Verhalten einer klar filtrirten Chlorkalklösung zu verschiedenen *Metalloxydhydraten*, insbesondere auf das Hydrat des *Kupferoxyds*. Es bilden sich, seinen Erfahrungen zufolge, bei Aufeinanderwirkung von Chlorkalk und Kupferoxydhydrat, Eisenoxydhydrat, Kobaltoxydhydrat, Nickeloxydhydrat, in mässig erhöhter Temperatur, eigenthümliche, von Frémy entdeckte, zur Zeit aber noch wenig untersuchte *Metallsäuren*, d. h. Verbindungen, die ausserordentlich leicht einen Theil ihres grossen Sauerstoffgehaltes bei etwas erhöhter Temperatur, in Freiheit treten lassen, sich aber, nach erfolgter Desoxydation, sogleich wieder des Sauerstoffs der unterchlorigen Säure im Chlorkalk bemächtigen, um denselben gleichfalls wieder in Freiheit treten zu lassen und in so lange zu einer perpetuirlichen Entwicklung reinsten Sauerstoffgases Veranlassung geben, als unzersetzter Chlorkalk vorhanden ist. Kupferoxydhydrat dürfte sich zu einer solchen Sauerstoffgasbereitung wegen seiner Wohlfeilheit

besser empfehlen als Kobaltoxydhydrat (Kobaltsuperoxyd), indem eine und dieselbe kleine Quantität unausgesetzt hierzu benutzt werden kann. Schliesslich referirte der Vortragende noch über das Verhalten des Sauerstoffs zum Thallium und dessen Oxyd, und bemerkte, dass er die Beobachtung Schönbein's, zufolge welcher der gewöhnliche neutrale Sauerstoff sich zu beiden völlig indifferent verhalte, dagegen der negative active Sauerstoff (das Ozon) sowohl das Metall augenblicklich oxydire, sowie sein Oxyd auf eine höhere Oxydationstufe überführe, vollständig bestätigt gefunden. Er nehme daher keinen Anstand, einen mit einer Thalliumoxydlösung getränkten Papierstreifen, statt des bisher üblich gewesenen mit Jodkaliumkleister bestrichenen Papiers, zu ozonometrischen Zwecken dringend zu empfehlen, da, seinen Beobachtungen zufolge, ein mit Thalliumoxyd benetzter Papierstreifen von etwa in der atmosphärischen Luft vorhandenen salpetrigsauren oder salpetersauren Verbindungen nicht im Mindesten afficirt werde, was man bekanntlich vom Jodkaliumkleisterpapier nicht sagen könne.

(Frankfurter Zeitung.)

2) Ueber die Natur des Ozons.

Die beiden sich entgegenstehenden Ansichten Clausius' und v. Babo's über das Ozon hat Th. Woods experimentell zu prüfen versucht (Phil. Mag. [4] **28**, Nr. 187, p. 106), ausgehend von dem Gesetz, dass die Zersetzung von Verbindungen Wärmeverschluckungen im Gefolge hat. Wäre das Ozon nach Clausius das isolirte Atom, der gewöhnliche Sauerstoff dagegen das combinirte, so müsste, wenn ein und derselbe Körper unter gleichen Bedingungen, das eine Mal mittelst gewöhnlichem, das andere Mal mittelst activem Sauerstoff oxydirt würde, im ersteren Fall eine geringere, im zweiten eine grössere Wärmeentwicklung eintreten.

Der Verf. suchte dieses zu beobachten, indem er Stickoxyd als das zu oxydirende Mittel wählte und das Ozon aus übermangansaurem Kali und Schwefelsäure oder durch

Zersetzung von chromsaurem Wasser mittelst einer Daniell'schen 10 zelligen Batterie.

Beim Vermischen des Stickoxyds mit gewöhnlichem Sauerstoff oder Ozon zu gleichen Volumen war die Temperaturerhöhung in beiden Fällen gleich, das Thermometer zeigte 9° F. Zunahme.

[Schwerlich sind diese Versuche, mit ungenügend reinem Ozon und nicht hinlänglich feinen Beobachtungsmitteln angestellt, schon im Stande über die schwierige Frage entscheidend zu sprechen. D. Red.]

---

3) Einwirkung des Ozons auf Jod- und Bromsilber.

Man findet neuerlich Mittheilungen in französischen und deutschen Zeitungen über die Einwirkung des Ozons auf dasjenige Jodsilber, welches bekanntlich, auf gewisse Art dargestellt, gegen das Licht unempfindlich ist. Nach diesen Angaben soll dergleichen Jodsilber nach vorgängiger Einwirkung von Benzindämpfen (als Ozonträgern) oder von durch Inductionsfunken ozonisirter Luft empfindlich für Lichteindrücke werden.

Die Tragweite, welche diese Thatsache in Bezug auf die Vereinfachung des photographischen Verfahrens besitzen würde, veranlasste Car. Lea (Sill. Am. Journ. [2] **39**, Nr. 115, p. 74) zu einer Anzahl von Versuchen über diesen Gegenstand.

Es wurden von ihm Papiere, welche mit Silberlösung getränkt und durch eine Lösung von Jodkalium oder Bromammonium gezogen waren, also die betreffende Silberhaloidsalze im unempfindlichen Zustande enthielten, der Einwirkung des mittelst Phosphors oder mittelst übermangansauren Kalis und Schwefelsäure erzeugten Ozons ausgesetzt und darnach auf die Empfindlichkeit für Lichteindrücke geprüft. Das Resultat war folgendes:

Wenn in den fraglichen Papierstreifen das überschüssige Alkali-Jodür oder Bromür vorher ausgewaschen war, so zeigten sich dieselben unter den verschiedensten Umständen rücksichtlich der Zeitdauer der Einwirkung völlig unempfind-

lich; wenn aber das Auswaschen ganz unterlassen war, so brachte Ozon in dem Jodkaliumpapier natürlich eine starke Bräunung hervor, aber das Papier war dennoch nicht fähig einen Lichteindruck zu empfangen.

Der Verf. wagt nicht anzunehmen, das die Urheber der oben beregten Mittheilungen auf ein so äusserliches Zeichen hin, wie die Bräunung es ist, die Vermuthung von der Empfindlichkeit erschlossen hätten, ohne diese wirklich zu prüfen. Er lässt es also dahin gestellt, woher die Täuschung kam, fügt aber hinzu, dass er allerdings das Ozon auf andere Art dargestellt habe, indem J. P. Kaiser das seinige mittelst Benzins oder des Inductionsfunkens gewann.

---

4) Neues Meteoreisen.

Im Jahre 1858 erhielt Prof. Booth in Philadelphia von einem Farmer in der Grafschaft Wayne (Ohio) eine runde metallische Masse von etwa 50 Pfd. Gewicht, welche beim Sammeln von Pflastersteinen in einem Wald nahe bei Wooster gefunden worden. Die Masse ist augenscheinlich ein Meteoreisen, wie die Analyse und die Hervorbringung der Widmannstätt'schen Figuren beim Anätzen bezeugen. Lawr. Smith analysirte es (Sill. Am. Journ. [2] **38**, Nr. 114, p. 385) und fand

Fe	93,61
Ni (Spur Mn)	6,01
Co	0,73
P	0,13
Cu Spuren.	

Das spec. Gew. ist = 7,901.

---

5) Ueber den Meteorit aus Chile,

dessen Beschreibung zuerst Joy (s. diess. Journ. **94**, 167) mittheilte, hat Lawr. Smith genauere Erkundigungen angestellt, um die Localität seiner Fundstätte sicher festzustellen (Sill. Am. Journ. [2] **38**, Nro. 114, p. 386).

Der Stein hat die grösste Aehnlichkeit mit dem von

G. Rose beschriebenen Meteorit von der Sierra de Chaco in Atacama. Um nun zu erfahren, ob er etwa mit diesem identisch sei, erkundigte sich der Verf. nach der Localität, von welcher der obige Stein entlehnt war, nämlich dem Janacera Pass.

Aber der beste Kenner von chilenischer Geographie wusste nichts von einem Janacera Pass, vermuthet aber, dass damit ein Pass in der Nähe des Flusses Jacquera gemeint sei, welcher N. O von Chaco in den Anden entspringt. Beide liegen 120—150 Meilen von einander entfernt. Chaco unter 25°20′ S. B. und 69°20′ W. L. von Greenwich, in der westlichen Reihe der Cordillerenkette.

Es ist daher sehr fraglich, ob Joy's Meteorit mit dem aus der Sierra de Chaco identisch sei.

6) Einfluss des Wolframs auf Gusseisen.

Die grössere Festigkeit, welche in früheren Versuchen das mit Wolfram geschmolzene Roheisen erhielt, schrieben Einige auf Rechnung einer grösseren Reinigung, welche der Wolfram durch Entfernung von Schwefel und Phosphor bewerkstelligt haben sollte. Le Guen ist auf Grund nachstehend beschriebener Versuche der Ansicht, dass der Wolfram an und für sich eine grössere Zähigkeit des Eisens herbeiführe und allerdings vorzugsweise die grösste, wenn das mit ihm geschmolzene Roheisen an sich unrein war. (Compt. rend. t. **59**, p. 786).

Die Versuche wurden mit Holzkohleneisen angestellt welches von vortrefflicher Qualität war und theilweis mit solchem, welches in der Giesserei von Nevers und Ruelle zur Darstellung der Kanonen dient. Man schmolz 1½, 2 bis 2½ p.C. Wolfram ein und goss aus etwa 80 Kilo Cylinder unter ganz gleichen Bedingungen des Versuchs. In allen Fällen erhielt man ein Gussstück, welches in den Sprengproben eine viel grössere Widerstandsfähigkeit besass, als selbst das beste Kanoneneisen. In der Vermuthung, dass der Wolfram vielleicht in der partiellen Kohleentziehung seine Kraft habe, stellte man ein bis an die Grenze Vortheilhaften gehendes weisses, halbirtes Eisen dar;

aber dieses besass nie die Widerstandsfähigkeit des mit Wolfram geschmolzenen. Dass in dem letzteren das Wolframmetall anwesend sei, haben directe Analysen gezeigt. Die Zähigkeit wuchs in dem Gusseisen von Raveau um $\frac{1}{6}$ und in dem von Ruelle um $\frac{1}{7}$.

---

7) Neue Silbertitrirmethode.

Statt der bisher üblichen Titrirung mit Chlornatrium schlägt Dr. H. Vogel (Pogg. Ann. **124**, 347) eine andere mit Jodkalium vor, welche den Vorzug besitzt, ein augenfälliges Erkennungszeichen für die Beendigung der Operation zu geben und in Gegenwart von organischen Substanzen anwendbar zu sein.

Das Verfahren beruht in der Ausfällung des Silbers durch Jodkalium bei gleichzeitiger Anwesenheit von Stärke und salpetriger Säure in der Lösung. So lang noch Silbersalz genug vorhanden ist, bildet das Jodkalium den bekannten gelben Niederschlag, auch wenn Anfangs Bläuung eintrat, beim Umschütteln wird die blaue Jodstärke durch die Silberlösung zersetzt. Gegen das Ende der Titrirung muss vorsichtig die Jodkaliumlösung zugesetzt und tüchtig durchgeschüttelt werden. Schliesslich tritt dauernde Bläuung ein.

Der Verf. empfiehlt für Photographen, die häufig den Gehalt einer Silberlösung zu prüfen haben, 10 Grm. chemisch reines Jodkalium in einer Literflasche zu lösen und Wasser bis zur Marke aufzufüllen, hierauf noch 23,4 C.C., dann zeigt diese Lösung genau 0,01 Grm. Silber an. Als Indicator wird 1 Th. Stärke mit 100 Th. Wasser gebrüht, das Klare abgegossen und auf 100 C.C. derselben 20 Th. reiner pulverisirter Salpeter gegeben; ferner löst man 1 Grm. reinen Eisenvitriol in 1000 Grm. reiner Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und giebt von dieser Lösung 1 C.C. hinzu.

Der Verf. macht darauf aufmerksam, dass die Salpetersäure oft unwirksam wird, dann setze man frischen Eisenvitriol hinzu und dass manchmal während des Versuchs auch die Stärke diess trifft, dann setze man frische Stärke-

lösung zu. [Es wäre wohl überhaupt besser, das Eisenoxydsalz in der Lösung ganz zu vermeiden. D. Red.]

---

8) Evansit, ein neues Mineral.

Unter dem Namen Allophan brachte Evans im Jahre 1855 ein Mineral aus Ungarn (Zsetcznik im Gomar-Comitat) mit, welches in der That in vielen Eigenschaften dem Allophan sehr ähnlich ist, aber doch von ihm sich unterscheidet. D. Forbes hat eine genauere Untersuchung desselben vorgenommen und bezeichnet es mit dem Namen *Evansit* (Phil. Mag. [4] **28**, Nro. 190, p. 341).

Dasselbe besteht aus zusammengehäuften kleinen Stalaktiten mit Auswüchsen in Gestalt natürlicher oder künstlicher Perlen besetzt und überkleidet die Drusenwände in Brauneisenstein. Farblos bis milchweiss, zuweilen schwach gelblich, bläulich oder irisirend, glas- oder wachsglänzend und von halbmuschligem Bruch ist es amorph, nieren- oder traubenförmig abgelagert. Härte 3,5—4. Spec. Gew. 1,822—2,099. Vor dem Löthrohr entwickelt es Wasser von neutraler Reaction, decrepetirt und zerfällt zu milchweissem Pulver. Unschmelzbar. Färbt die Flamme mit Schwefelsäure befeuchtet grün, wird auf Kohle mit Kobaltsolution intensiv blau. Löst sich leicht in Borax zu heiss gelbem, kalt farblosem Glas, ebenso in Phosphorsalz, mit einer Spur eines Kieselskelett.

Die qualitative Analyse ergab einen Gehalt an Phosphorsäure, Thonerde, Spur Eisen und Wasser, keine Kalk-, Beryll- und Zirkonerde; ebenso kein Fluor.

Die procentige Zusammensetzung war:

$\dot{H}$	39,95	Mittel aus drei Analysen.
$\dddot{\ddot{P}}$	19,05	
$\dddot{Al}$	39,31	
$\dddot{Si}$	1,41	
	99,72	

Daraus lässt sich die Formel $\dddot{Al}_3\dddot{\ddot{P}} + 18\dot{H}$ ziehen.

---

9) Analyse des Chladnit.

Unter diesem Namen hat vor längerer Zeit Shepard den überwiegenden Gemengtheil des Meteorsteins von Bishopville beschrieben und ihm die Formel $\dot{M}g\dddot{S}i$ zugetheilt.

Diesen selbigen Stein hat jüngst J. Lawr. Smith einer erneuten Analyse unterworfen und ist dabei zu andern Resultaten gelangt (Sill. Amer. Journ. [2] **38**, Nro. 113, p. 225).

Darnach ist der Chladnit ein Talkerde-Pyroxen und identisch mit Enstatit; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $\dot{M}g\ddot{S}i$

$\ddot{S}i$	60,12	59,83
$\dot{M}g$	39,45	39,22
$\dddot{F}e$	0,30	0,50
$\dot{K}\dot{N}a\dot{L}i$	0,74	—
	100,61	

Diese Abweichung von Shepard sucht der Verf. in einer fehlerhaften Analyse des Letzteren, vermöge deren er den Kieselsäuregehalt zu hoch fand.

---

10) Pyrochroit, ein neues Mineral.

In Pajsbergs Eisen- und Mangangrube (Wermland in Schweden) findet sich nach L. J. Igelström (Oefvers. af Akad. Förh. **21**, 205) ein Mineral, welches in dem Magneteisenstein weisse, perlmutterglänzende Adern von 1—2 Linien Breite bildet. Es verwittert schnell an der Luft, indem es braun, dann schwarz wird, ist in dünnen Blättern durchscheinend und weniger hart als Kalkspath. Im Kolben erhitzt giebt es viel Wasser ab und wird zuerst grün, dann grüngrau und schliesslich braunschwarz. Von diesem Farbenwechsel in der Hitze hat es der Verf. *Pyrochroït* benannt.

Das Mineral löst sich leicht in Salzsäure unter ein wenig Kohlensäureentwicklung farblos auf. Geglüht verliert es sein Wasser und seine Kohlensäure und bekommt das Ansehen des Manganoxyduloxyds, woraus es dann wesentlich besteht.

Seine Zusammensetzung ist

$\dot{Mn}$	76,40	
$\dot{Mg}$	3,14	
$\dot{Ca}$	1,27	
$\dot{Fe}$	0,006	
$\dot{H}$	15,35	
$\ddot{C}$	3,834	(aus dem Verlust)
	100	

Man kann den Pyrochroit als einen Brucit, welchem er äusserlich auch sehr ähnelt, mit überwiegendem Manganoxydulgehalt ansehen.

---

11) Ein Farbstoff als Zersetzungsproduct des Naphthalins.

Bei Gelegenheit der Behandlung des Naphthalins mit Chlorgas erhielt C. Lea (Sill. Am. Journ. [2] **38**, Nro. 114, p. 360) ein Product, welches an Aether verschiedene lösliche Substanzen abgab. Unter diesen befand sich eine blassgelbe, durchsichtige, wässrige, saure Flüssigkeit, die sich nach Verdunsten des Aethers von den schwereren mehrgefärbten Antheilen von selbst abschied.

Auf dieser gelben Flüssigkeit bildete sich beim Stehen nach einiger Zeit eine glänzende, blaue Haut, nach deren Entfernung eine neue entstand.

Der blaue Farbstoff löst sich weder in Wasser, noch Alkohol, noch Aether, färbte sich in einer Atmosphäre von Ammoniakgas purpurn, aber nachher durch Salzsäure wieder blau. Wässriges Ammoniak zerstörte seine Farbe für immer.

---

12) Zusammensetzung des in Städten, an Orten von verschiedener Höhe gesammelten Regenwassers.

Ad. Bobierre (Compt. rend. t. **58**, 755) hat in Nantes zwei Udometer aufgestellt, das eine auf der Plattform des Observatoriums, ungefähr in 50 Meter Höhe, das andere in einem niederen und nicht sehr reinlichen Theile der Stadt, ungefähr 7 Meter über dem niedrigsten Wasserstand.

Die im Jahre 1863 gesammelten 372 Liter Regenwasser wurden unter Zusatz von etwas kohlensaurem Kali im Oelbade verdampft und im Rückstand Monat für Monat der Stickstoff der nichtflüchtigen organischen Substanzen, der Stickstoff der Salpetersäure, das Chlor und das Ammoniak (nach Boussingault) bestimmt. Die im Wasser suspendirten Stoffe wurden zuvor durch Filtration entfernt und mit dem Mikroskop untersucht.

Es wurden gefunden im Kubikmeter Regenwasser in Grammen:

1863.	Ammoniak.		Salpetersäure.		Chlornatrium.	
	in 47 Meter Höhe.	7 M. hoch.	47 M.	7 M.	47 M.	7 M.
Januar	5,225	6,698	5,790	3,200	14,10	8,40
Febr.	4,610	5,900	—	—	15,10	10,00
März	1,880	8,620	7,115	5,980	16,20	11,90
April	1,840	6,680	2,309	1,813	7,30	9,20
Mai	0,747	4,642	3,501	1,998	5,00	9,40
Juni	2,222	3,970	13,218	10,237	15,00	17,40
Juli	0,272	2,700	—	—	—	—
August	0,257	2,112	15,520	16,000	14,80	19,30
Sept.	1,432	5,512	9,999	5,720	11,20	14,80
Okt.	1,688	4,289	4,989	3,198	12,00	9,00
Nov.	0,593	4,480	6,278	5,574	22,50	20,10
Dec.	3,178	15,665	4,590	3,100	21,60	16,30
Mittel im Kubikmeter.	1,997	5,939	7,360	5,682	14,09	13,80

Diese Zahlen zeigen, dass die Zusammensetzung des in grossen Städten gesammelten Regenwassers ausserordentlich verschieden ist, dass in der Tiefe die Luft reicher an Ammoniak ist und dass der Gehalt an Salpetersäure zunimmt, wenn der Ammoniakgehalt sinkt.

---

13) Brushit, ein neues Mineral.

In einem Guano von der Insel Avis im caraibischen Meere fand E. Moore (Sill. Am. Journ. [2] 39, Nro. 115, p. 43) ein Mineral, welches Schnüren von $\frac{1}{8}$—$\frac{1}{4}$ Zoll Breite ausfüllte, sehr kleine, aber äusserst glänzende, durchsichtige, gelblich weisse Prismen darstellte, von Glasglanz, 2,25 Härte und 2,208 spec. Gew.

Die Krystalle gaben im Kölbchen Wasser, schmolzen in der Platinzange und färbten die Flamme grün, die ge-

schmolzene Perle krystallisirte beim Erkalten mit zahllosen glänzenden Facetten. Sie waren leicht löslich in Salzsäure und Salpetersäure und enthielten ausser höchst geringen Spuren von Thonerde und Magnesia wesentlich nur Phosphorsäure, Kalk und Wasser.

Die quantitative Untersuchung führte zu der Formel $\dot{C}a_2\dddot{\ddot{P}} + 5\dot{H}$ d. h. zu dem neutralen Kalkphosphat $(\dot{C}a_2\dot{H})\dddot{\ddot{P}} + 4\dot{H}$

$\dot{C}a$	32,65	32,73
$\dddot{\ddot{P}}$	41,50	41,32
$\dot{H}$	26,33	26,40.

Die Krystalle sind von Dana gemessen und haben sich ergeben als monoklinische Prismen mit dem Axenverhältniss a : b : c = 0,5396 : 1 : 2,614 (a = Ortho- b = Klino-Diagonale), gut spaltbar parallel der klinodiagonalen (basischen) Axenebene [Ibid. p. 45].

14) Beitrag zur qualitativen Analyse der Chinasulfate.

Unter diesem Titel hat Herr Dr. V. Schwarzer der Wiener Akademie eine Abhandlung vorgelegt.

Bei den Analysen, die der Verfasser auf Chinabasen ausgeführt hat, ist es ihm gelungen, die bisherige Ansicht, dass die Reaction, die man bei Zusatz von Chlorwasser, Ferridcyankalium und Ammon zu einer wässerigen Chinin- und Chinidinsulfatlösung erhält, als eine gemeinsame für beide dieser Salze angesehen werden kann, zu widerlegen und darzuthun, dass bei gleichmässiger Behandlung dieser Salze in Chininsulfatlösungen blos rothe Färbungen entstehen, die nach einigen Minuten verschwinden, während bei Chinidinsulfatlösungen stets bleibende voluminöse Niederschläge entstehen, und dass mithin diese Reagentien ein bequemes Mittel zur Unterscheidung dieser Salze neben und unter einander bieten.

XXXV.
Beiträge zur Kenntniss der Graphitsäure.

Von
Dr. F. Gottschalk.

Herr Prof. Erdmann stellte mir die Aufgabe, eine Untersuchung über die von B. C. Brodie entdeckte *Graphitsäure* (Ann. der Chem. u. Pharm. **114**, 6) auszuführen, und ich erlaube mir im Nachstehenden die erhaltenen Resultate mitzutheilen.

I. Graphit.

Schon Schafhäutl machte eine Beobachtung (dies. Journ. **21**, 153 und, wiederholt mitgetheilt, **76**, 300), welche auf ein dem Graphit eigenthümliches Verhalten hindeutet. Er fand nämlich, dass *Hohofengraphit*, in einem Platinschälchen mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, beim tropfenweisen Zugeben von concentrirter Salpetersäure sich eigenthümlich aufbläht, so dass das aufgeschwollene, „kugelförmige oder eckige" Stückchen „die ursprüngliche Schuppe oft 100 Mal an Grösse übertrifft." Auch sah er die aufgeblähte graphitige Masse beim Uebergiessen mit destillirtem Wasser „rothe Dämpfe salpetriger Säure entwickeln" und die einzelne aufgeschwollene Graphitschuppe, mittelst der Pincette in die Löthrohrflamme gehalten, sich noch mehr aufblähen. Angaben über das Product der Einwirkung reiner Schwefelsäure auf Graphit finden sich in den genannten beiden Abhandlungen nicht, sowie denn auch der Autor dieses Verhalten des Graphits auf eine Verbindung desselben mit salpetriger Säure zurückführt, die sich nur in concentrirter Schwefelsäure unzersetzt erhalten könne.

Später erhielt Marchand (dies. Journ. **35**, 320), als er die Einwirkung der Schwefelsäure auf Kohlenstoff untersuchte und *Graphit* mit dieser Säure anhaltend kochte, eine eigenthümliche Modification des Graphits. Die durch Auswaschen mit Wasser von äusserlich anhaftender Säure befreite und im Wasserbade getrocknete Substanz war in ihrem Ansehen von gewöhnlichem Graphit nicht zu unterscheiden,

beim Erhitzen auf Platinblech aber blähte sie sich unter Entwickelung von weissen Säuredämpfen „ausserordentlich stark und wurmförmig auf“. Zu gleicher Zeit beobachtete Marchand, dass bei anhaltendem Kochen mit kaustischem Kali diesem Graphit weder die Säure entzogen, noch dass dadurch etwas an dem eigenthümlichen Verhalten beim Erhitzen geändert wird. Von constanter chemischer Zusammensetzung konnte er diesen Körper nicht erhalten, denn selbst sehr langes Einwirken der Schwefelsäure ergab Producte mit schwankendem Schwefelgehalt.

Brodie bemerkte (a. a. O. p. 8), als er *ceylonischen Graphit* in ähnlicher Weise, aber mit einer Mischung von 1 Th. Salpetersäure und 4 Th. Schwefelsäure im Glaskolben kochte, zunächst in der Flüssigkeit an dem Graphit selbst eine „schöne Purpurfarbe“, sonst aber an dem ausgewaschenen und getrockneten Producte im Wesentlichen die eben beschriebenen, schon von Marchand angegebenen, Eigenschaften des modificirten Graphits. Auch er konnte letzteren in constanter chemischer Zusammensetzung nicht erhalten.

Als ich ceylonischen Graphit im Glaskolben anhaltend der Einwirkung siedender englischer Schwefelsäure aussetzte, die Masse bis zum Verschwinden der Säurereaction mit destillirtem Wasser auswusch und im Wasserbade trocknete, fand ich Marchand's Angaben über dieses Product vollständig bestätigt, bemerkte aber, dass wiederholtes *Auskochen mit Wasser* dem gereinigten Producte *die Säure entzieht* und dasselbe in gewöhnlichen, beim Erhitzen sich *nicht aufblähenden*, Graphit verwandelt.

Im Brodie'schen Säuregemisch konnte ich in keinem Stadium der Einwirkung an dem Graphit selbst eine Purpurfärbung wahrnehmen. Die siedende Flüssigkeit war Anfangs bei der energischen Entwickelung von salpetriger Säure allerdings durch diese rothgefärbt und wurde zuletzt wieder farblos; der Graphit aber bewahrte immer sein grauschwarzes Aussehen und bestand grösstentheils aus der Form nach unveränderten Graphitstückchen. Nur verhältnissmässig wenig erschien „kugelförmig oder eckig“ aufgeschwollen, wie diess Schafhäutl bei seinen Versuchen beobachtete. Die durch Abtropfen vom grössten Theile der Säure befreite

Masse entliess beim Uebergiessen mit destillirtem Wasser anfänglich eine reichliche Menge von salpetriger Säure, unterschied sich aber im gereinigten und getrockneten Zustande in Bezug auf das eigenthümliche Verhalten beim Erhitzen im Platintigel nicht von dem nach Marchand dargestellten, sich aufblähenden Graphit.

Erhitzte man die Producte in einem trocknen Probirröhrchen, so condensirten sich die bei dem Aufblähen entweichenden weissen Dämpfe nicht fern von der erhitzten Stelle zu farbloser Schwefelsäure. Salpetrige Säure wurde unter diesen Umständen an dem im Säuregemisch gekochten Graphit nicht wahrgenommen.

Die Ausdehnung des sich aufblähenden Graphits findet nach allen drei Dimensionen des Raumes statt, jedoch ist sie stets nach der auf dem Verlauf der parallelen Fältchen in gleicher Ebene senkrechten Richtung am stärksten. Die sehr regelmässig unter sich parallelen Fältchen erscheinen dem blossen Auge mattgrau. Bei mikroskopischer Betrachtung erkennt man eine vollständige Auflockerung und durchgehende Zerklüftung der Masse, und das Mattgrau löst sich in zahlreiche, unregelmässig angeordnete, fast silberglänzende Flächen auf, an denen man keine bestimmt vorherrschende Form zu erkennen vermag.

Eine quantitative Untersuchung der auf die eine oder andere Weise erhaltenen Producte unterliess ich, weil mir die folgenden Beobachtungen genügend dafür zu sprechen schienen, dass der sich aufblähende Graphit die Schwefelsäure, oder unter Umständen eine Verbindung derselben mit salpetriger Säure, nur mechanisch oder in Folge einer eigenthümlichen Flächenwirkung, keinesfalls aber chemisch gebunden enthalte.

Wird nämlich der aufgeblähte Graphit von Neuem gerade wie der ursprüngliche Graphit mit Schwefelsäure gekocht, gereinigt und getrocknet, so bemerkt man: 1) während gewöhnlicher Graphit in englischer Schwefelsäure zu Boden sinkt, schwimmt die voluminöse, aufgeblähte Masse selbst beim Schütteln immer auf der Oberfläche der Flüssigkeit; nach dem Sieden aber liegt sie, ohne ihr Volumen geändert

zu haben, am Boden des Kolbens*); 2) das erhaltene Product bläht sich beim Erhitzen auf Platinblech zwar wieder auf, und es stehen die neuen Fältchen zur Richtung der früheren meist in gleicher Ebene senkrecht; allein die Zunahme des Volumens ist, im Verhältniss zu der durch die erste Kochung des ursprünglichen Graphits erzielten, eine nur geringe; 3) die successive gleiche Behandlung der aufgeblähten oder doch erhitzten Producte bietet zwar immer die Erscheinung, dass die voluminöse, vorher schwimmende Masse nach dem Sieden der Schwefelsäure in gleichem Zustande zu Boden gesunken ist, man erhält aber sehr bald Producte, die nach dem Reinigen und Trocknen beim Erhitzen sich weder aufblähen, noch sonst eine Veränderung der Gestalt ihrer Stückchen erkennen lassen.

Die vierte, fünfte und sechste Kochung der drei, vier und fünf Mal aufgeblähten oder doch erhitzten Masse erwies sich stets für ein ferneres Aufblähen als vergeblich.

Wenn man diesen Versuch statt mit reiner Schwefelsäure, mit dem Brodie'schen Säuregemische oder, wie dieser Autor es auch that, mit Schwefelsäure und doppelt-chromsaurem Kali ausführt, so macht man, bis auf eine, ganz dieselben Beobachtungen.

Wie nämlich schon Marchand bemerkte (a. a. O. p. 230), findet auch beim Kochen des Graphits mit reiner Schwefelsäure eine mit deren Zersetzung zu schwefliger Säure verbundene Oxydation des Graphit-Kohlenstoffs zu Kohlensäure statt. Der Verlust an Masse ist aber, selbst bei mehrmals wiederholter Operation, nur unbedeutend. Wendet man dagegen eine Mischung der Schwefelsäure mit einem den Sauerstoff leichter abgebenden Körper, wie Salpetersäure oder doppelt-chromsaures Kali, an, so verliert man den grössten Theil des Graphits. Für die einfache Oxydation des Graphits zu Kohlensäure auf diesem Wege sprechen die Versuche der Gebr. Rogers (dies. Journ. **50**, 411), und auch Schafhäutl (a. a. O. p. 302) sah bei Wiederholung seines Versuches mit ein und derselben Graphitschuppe das

---

*) Eine Beobachtung, welche auch Schafhäutl (a. a. O. p. 301) nicht unerwähnt lässt.

sich nicht mehr aufblähenden Stückchen allmählich an Umfang abnehmen und endlich ganz verschwinden.

Die sich nicht mehr aufblähende Masse hat ein mattgraues bis schwärzliches Aussehen und zeigt unter dem Mikroskope noch an allen Punkten den eigenthümlichen Graphitglanz, unterscheidet sich aber vom ursprünglichen Graphit durch leichtere Verbrennlichkeit. Ein beträchtlicher Theil verbrannte im Platinschälchen bei der Hitze eines einfachen Bunsen'schen Brenners in dem Zeitraum einer Stunde, während an der gleich grossen Menge gewöhnlichen Graphits unter gleichen Umständen ein Gewichtsverlust kaum entdeckt werden konnte. Ist diese, gewissermaassen bis zur Grenze aufgeblähte, Masse noch *Graphit*, und beruht die Bildung des sich aufblähenden Graphits auf einer *chemischen* Action, so lässt sich schwer einsehen, weshalb die letztere aufhört, an der aufgelockerten und möglichst fein zertheilten *Graphitsubstanz*, zur Wirkung zu kommen. Für die *graphitige* Natur der aufgeblähten Masse spricht aber der Umstand, dass sie mit dem gewöhnlichen Graphit eine *wirklich chemische* Reaction gemeinsam hat (vergl. p. 326).

Das eigenthümliche Verhalten des Graphits kann daher nur als die Folge einer sogenannten Flächenwirkung angesehen werden, durch welche die Schwefelsäure an den Molekülen und in den Poren des Graphits zurückgehalten wird. Die Energie, mit welcher diess in den letzteren geschieht, widersteht dem *Auswaschen mit Wasser* und selbst *siedender Kalilauge*, nicht aber, wie schon oben (p. 322) erwähnt wurde *wiederholtem Auskochen* mit destillirtem Wasser. Bei dem Erhitzen werden die Poren des Graphits durch die Dämpfe der Schwefelsäure gesprengt und somit untauglich, bei wiederholtem Behandeln dieselbe *fest* einzuschliessen. Die Schwefelsäure condensirt sich auch noch an der *Oberfläche* des aufgelockerten Graphits und bewirkt so das Untersinken der specifisch schwerer gewordenen Masse in dieser Flüssigkeit; die an der Oberfläche gebundene Säure wird aber bei dem Auswaschen mit destillirtem Wasser von diesem vollständig aufgenommen.

II. Die Bildung der Graphitsäure.

Die p. 322 erwähnte, von ihm gemachte Beobachtung war für Brodie die Veranlassung, eine nähere Untersuchung über die Oxydationsproducte des Graphits anzustellen, und als Resultat derselben ergab sich die Entdeckung einer eigenthümlichen Graphitreaction. Der genannte Forscher digerirte den Graphit in einem Gemische von concentrirtester Salpetersäure und chlorsaurem Kali im Wasserbade bei 60° C. und sah das vorher jedesmal von Salz und Säure befreite Product bei wiederholter gleicher Behandlung unter Gewichtszunahme endlich in eine hellgelbe mikrokrystallinische Substanz, die Graphitsäure, sich verwandeln. Dieses Verhalten beobachtete der Entdecker an dem amorphen Graphit von Cumberland, dem ceylonischen und am Hohofengraphit.

Diamant, Gaskohle, Anthracit, Steinkohle, Braunkohle, Coaks und Holzkohle verhielten sich bei den von mir angestellten Versuchen gegen das erwähnte oxydirende Gemisch zwar unter sich verschieden, zeigten aber in keinem Falle eine dem Graphit ähnliche Reaction. Der Diamant blieb dabei ganz unverändert. Um so mehr verdient hervorgehoben zu werden, dass die bis zur Grenze aufgeblähte graphitige Masse (vergl. p. 325) diese Reaction mit gewöhnlichem Graphit gemein hat.

Zur *Darstellung* einer grösseren Menge Graphitsäure verwandte ich ausser einigen Stücken ceylonischen Graphits, welche unter Wasser zerrieben worden waren, einen grösseren Theil käuflichen, schon mechanisch zerkleinerten Graphits von Ceylon. Dieses Gemenge hinterliess beim Verbrennen 10,12—11,35 p.C. Asche; sie bestand hauptsächlich aus Kieselsäure, die in zarten, schwach rosa gefärbten Flocken und Körnchen im Platinschiffchen zurückblieb. Zweimaliges Schmelzen mit kohlensaurem Natron-Kali und jedesmaliges Auskochen mit destillirtem Wasser und Salzsäure verringerte den Aschengehalt auf 0,17 p.C. Man erkannte an ihm wiederum zarte und von Eisenoxyd schwach rosa gefärbte Kieselsäureflocken. Erst die dritte Schmel-

zung mit reinem kohlensaurem Natron entfernte die Kieselsäure vollständig.

Ich verfuhr bei Darstellung der Graphitsäure im Allgemeinen nach den von Brodie gegebenen Vorschriften, erlaube mir aber einige Specialitäten näher zu erörtern.

Das innige Gemenge des reinen Graphits (50 Grm.) mit dem dreifachen Quantum chlorsauren Kalis (150 Grm.) wurde in einen Literkolben gethan und dieser, an einem Halter befestigt, in das Wasserbad gehängt. Letzteres wurde mit *kaltem*, am besten mit *Eis*wasser, gefüllt. Das Zugiessen der Salpetersäure in den so vorgerichteten Kolben muss mit einiger Vorsicht bewerkstelligt werden. Es darf Anfangs nur in kleinen Portionen und nach längeren Pausen geschehen und wird am sichersten in der Weise ausgeführt, dass die an den Wänden des Kolbens hinabfliessende Säure nur von diesen aus unter der Abkühlung des Wasserbades mit dem Gemische in Berührung kommt. Ist das ganze Gemisch von der allmählich zugegebenen Säure befeuchtet, so ist ein Zugiessen von mehr Säure unbedenklich und stets nur von einer reichlicheren Entwickelung chloriger Säure begleitet. Das Wasserbad wurde, nachdem die genügende Menge Säure eingebracht war, Anfangs auf 50—60°, konnte aber später ohne Gefahr auf 60—70° erhitzt werden. Die gelblichen Gase der chlorigen Säure verursachten unter einer gut ziehenden Esse keinerlei Beschwerden und ihre Bildung hörte in der Regel nach 2½—3 Arbeitstagen à 10 Stunden auf. Nach beendigter Einwirkung wurde die Digestion unterbrochen und zur Reinigung der erhaltenen Producte geschritten.

Am bequemsten und schnellsten dürfte folgendes *Reinigungsverfahren* zum Ziele führen.

Man befreit das Oxydationsproduct durch einfache Decantation vom grössten Theile der concentrirten Salpetersäure und des in ihr gelösten Salpeters und entfernt den Rest des letzteren, indem man die Masse einige Male mit *verdünnter Salpetersäure* von 1,28 spec. Gew. im gelinde erhitzten Wasserbade digerirt. In der Regel ist nach dreimaliger Wiederholung dieser Operation in dem Filtrate ein Kalirückstand nicht mehr wahrnehmbar. Die Filtration

geht sehr schnell von Statten, und die ablaufende Säure ist von einer Spur gelöster Substanz gelblich gefärbt. Die der abgetropften Masse noch anhaftende Salpetersäure wird zum grössten Theile durch Pressen zwischen Fliesspapier und der Rest durch Behandeln mit Alkohol entfernt. Auch dieser fliesst schnell und von etwas gelöster Substanz ebenfalls gelblich gefärbt vom Filter. Befreit man die auf den Schnellfilter befindliche Masse allemal vor weiterem Aussüssen durch Pressen zwischen Fliesspapier möglichst von dem sauer reagirenden Alkohol, so genügt in der Regel die dritte Auswaschung zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure. Der der ausgepressten Masse noch anhaftende Alkohol wird schliesslich durch Schütteln mit Aether aufgenommen, schnell abfiltrirt und die nochmals zwischen Fliesspapier gepresste Masse im Wasserbade zur schnelleren Verdampfung des Aethers gelinde erwärmt. Sämmtliche Oxydationsproducte erschienen nach dieser Behandlung als lockere und staubtrockne Pulver, die sich mit grösster Leichtigkeit im Achatmörser noch weiter zertheilen liessen. Sie wurden im zerriebenen Zustande noch einmal der gelinden Wärme des Wasserbades unterworfen, um den in den grösseren Stücken etwa zurückgehaltenen Alkohol oder Aether gänzlich zu vertreiben.

Leider ging mir die solcher Weise gereinigte und getrocknete Substanz für die projectirten quantitativ analytischen Zwecke verloren. Jedenfalls zu schnelles Zugeben der Salpetersäure veranlasste nämlich bei Vornahme der letzten Oxydation eine heftige Explosion, bei der der Kolben zerschlagen, die Substanz meist zersetzt und durch Glassplitter oder das Wasser des Wasserbades verunreinigt wurde. Sämmtliche Producte hinterliessen beim Verbrennen (vergl. p. 337) *keinen* unverbrennlichen Rückstand.

Das Reinigungsverfahren, wie es Brodie angiebt, und wie es von mir bei 9 durch successive Oxydation erhaltenen und der Analyse unterzogenen Producten mit einigen Modificationen benutzt wurde, nimmt, sofern es wirklich zum Ziele führen soll, mindestens so viel *Tage* als das eben beschriebene *Stunden* in Anspruch, und man erleidet dabei einen bedeutenden Verlust an Substanz.

Destillirtes Wasser, zur Reinigung verwandt, bewirkt nämlich in dem Maasse, als durch wiederholtes Auswaschen und Decantiren die Säure und der Salpeter aus den Oxydationsproducten entfernt wird, besonders bei den späteren, eine eigenthümliche Veränderung der sonst krystallinischen Substanz. Die Masse schwillt stark an und bleibt in schleimigem, fast vollständig desaggregirtem Zustande in der Flüssigkeit suspendirt. Letztere ist in Folge einer mit dieser Umänderung verbundenen Lösung oder feinen Zertheilung schwach gelblich gefärbt, enthält selbst nach 4—5 maligem Decantiren noch Kali und Säure und tropft nur äusserst langsam vom Filter, während die gallertartige Masse das aufgenommene Wasser energisch zurückhält. Man ist genöthigt, weil Fliesspapier dadurch vollkommen verstopft wird, und um Verunreinigungen durch Papierfasern zu vermeiden, die klebrige Masse auf dem leinenen Tuche abtropfen zu lassen, was ebenfalls nur sehr langsam geschieht, und sie zuletzt, in dasselbe eingeschlagen, durch Pressen zwischen Fliesspapier vom anhaftenden Wasser, wenigstens zum Theil, zu befreien. Bei den Producten Nr. 7, 8 und 9 gelang es nur durch Wiederholung dieser letzteren Operation, eine vollständige Reinigung zu erzielen. Das Behandeln mit destillirtem Wasser wurde nämlich bei allen Nummern trotz der starken Verluste fortgesetzt, bis die abtropfende Flüssigkeit die Brucinreaction nicht mehr zeigte, und bei dem Eindampfen einer grösseren Menge ein unverbrennlicher Rückstand nicht mehr wahrgenommen wurde.

Die Producte Nr. 1—6 wurden sodann im Wasserbade zur Trockniss gebracht. Sie backten dabei fest zusammen und liessen sich, besonders Nr. 5 und 6, nur sehr schwierig im Achatmörser zerreiben. Die Nummern 7, 8 und 9 wurden in dem teigigen, zwischen Fliesspapier fast kein Wasser mehr abgebenden Zustande in kleinere Stückchen zerschnitten und zur weiteren Entwässerung unter den Exsiccator der Luftpumpe gestellt. Hier schwand die Masse sehr zusammen und zeigte zuletzt hornartige Consistenz, so dass an ein Zerkleinern im Achatmörser nicht gedacht werden konnte. Die hornartigen Stückchen liessen sich erst, nach-

dem sie längere Zeit mit absolutem Alkohol, in Berührung gewesen waren, im Achatmörser zerreiben. Die zerriebene Masse wurde einige Male mit Aether behandelt und die letzten Reste desselben bei 50—60° im Luftbade entfernt. Nun erst befand sich die staubtrockene Masse in dem zur weiteren Oxydation, resp. Analyse erforderlichen Zustande feiner Zertheilung.

Die *Schnelligkeit*, mit welcher die *Umänderung des Graphits in Graphitsäure* bei der oben beschriebenen Oxydation vor sich geht, ist abhängig von der *Concentration* der verwandten Salpetersäure, sowie die Erreichung des Endproductes überhaupt durch die Anwendung *concentrirtester* Säure bedingt ist. In vorläufigen Versuchen erlangte ich mit Benutzung rauchender Salpetersäure, welche bei 14° C. ein spec. Gew. von 1,525 zeigte, die *schwefelgelbe* Substanz nach der *fünften* Oxydation; während bei Anwendung einer Säure von 1,300 spec. Gew. nach der *vierten* Oxydation eine schwarzbraune schmierige Masse resultirte, die erst nach *dreimaliger* Behandlung mit concentrirtester Säure von 1,525 spec. Gew. in die *schwefelgelbe* Graphitsäure verwandelt wurde. Ebenso erreichte ich mit Säure von 1,525 spec. Gew. aus dem bis zur Grenze fein zertheilten Graphit (p. 325) nach *fünf*maliger Oxydation die *schwefelgelbe* Substanz. Bei Darstellung der zur Analyse benutzten Nr. 1—9 verwandte ich Säure von verschiedenen spec. Gew., nämlich bei Nr. 1 solche von 1,400, bei Nr. 2—4 solche von 1,500 und erst bei Nr. 5—9 concentrirteste von 1,525 spec. Gew. Da aus den Analysen (p. 338 u. 339) die Identität der Nr. 8 und 9 mit grosser Wahrscheinlichkeit gefolgert werden kann, so sieht man, dass in Folge der Benutzung schwächerer Säure mindestens *drei* Oxydationen mehr erforderlich waren, um das *schwefelgelbe* Endproduct zu erreichen.

Die allmähliche Umänderung des Graphits giebt sich deutlich an dem Aussehen der successiven Producte unmittelbar nach Beendigung der Digestion zu erkennen. Bei ausschliesslicher Benutzung der Säure von 1,525 spec. Gew. war die Farbe der Nr. 1 *schwarz*, Nr. 2 *dunkelgrün*, Nr. 3 *grasgrün*, Nr. 4 *hellgrün*, Nr. 5 *schwefelgelb*. Die zur Analyse benutzten Producte Nr. 1—9 zeigten dagegen, entsprechend

ihrer langsamern Verwandlung, folgende Farbenübergänge: Nr. 1 — 5 nüancirten von *schwarz* bis *dunkelgrün*, Nr. 6 erschien *grasgrün*, Nr. 7 *hellgrün*, Nr. 8 und 9 *rein schwefelgelb*.

Bei dem *Auswaschen mit Wasser* verwandelt sich die dunklere oder hellere grüne Nüance in ein entsprechendes dunkleres oder helleres Braun bis Gelb, während das reine Schwefelgelb des Endproducts dabei unverändert bleibt. Bei dem *Reinigen* der Producte *mit verdünnter Salpetersäure* wechselt die Farbe, welche sie unmittelbar nach Beendigung der Oxydation in der Flüssigkeit des Kolbens zeigen, *nicht*. Dagegen tritt bei dem Aussüssen mit Alkohol dieselbe Veränderung der grünen Nüancen in Braun bis Gelb ein, während auch hier das Schwefelgelb des Endproducts sich nicht verändert.

Rein schwefelgelb erhält man jedoch das Endproduct nur dann, wenn die Reinigung und die Trocknung im Exsiccator der Luftpumpe *unter Lichtabschluss* geschieht, da, wie ich gefunden habe, die schwefelgelbe Graphitsäure selbst in diffusem Tageslichte eine mit allmählicher Bräunung und Gewichtsverlust verbundene Zersetzung erleidet (vergl. p. 342).

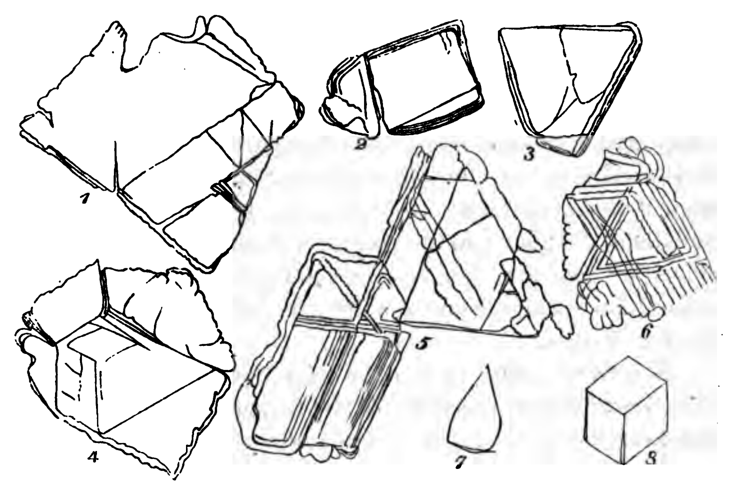
Die mehr oder weniger helle Farbe der Zwischenproducte, sowie auch das Schwefelgelb des Endproductes, geht während des Trocknens bei 100° C. in Dunkelbraun über. Die unter der Luftpumpe entwässerten Nr. 7 — 9 hatten in Folge der mit dem starken Zusammenschrumpfen verbundenen unregelmässigen Verleimung der mikrokrystallinischen Blättchen von ihrer ursprünglichen schwefelgelben Farbe eingebüsst. Sie zeigten dieselbe erst wieder im möglichst fein zertheiltem Zustande. Dagegen behielten sämmtliche mit Salpetersäure, Alkohol und Aether gereinigten Producte, nach dem Verdampfen der letzteren im gelinde erhitzten Wasserbade, die bei dem Aussüssen mit Alkohol hervortretende eigenthümliche Nüance. Das so erhaltene Endproduct war in staubtrocknem Zustande *rein schwefelgelb*, gerade wie nach beendigter Digestion in der oxydirenden Flüssigkeit.

Bei *mikroskopischer Betrachtung* der successiven Nummern sieht man, wie die ursprünglich schwarzen oder bei günstiger Lage des Objects fast silberglänzenden Graphitstückchen

allmählich unter anscheinender Formveränderung zu durchsichtigen Blättchen werden. Man erkennt schon bei Nr. 1 an den schwarzen unregelmässigen Stückchen bräunlich durchscheinende Spitzchen, wenn auch nur in sehr geringer Anzahl und keineswegs an allen. Mit jeder folgenden Oxydation nehmen die durchscheinenden Spitzchen und Ränder an Zahl und Grösse zu und werden heller; das Undurchsichtige zeigt aber immer noch bei passender Lage des Objects den eigenthümlichen Graphitglanz. Selbst an Nr. 7 liessen sich hin und wieder noch einzelne dunkle Stückchen entdecken. Nr. 8 und 9 bestand endlich aus homogenen durchsichtigen Blättchen, die sich im Wesentlichen mikroskopisch nicht unterscheiden liessen. In dem unter der Luftpumpe getrockneten Zustande, frei auf der Objectplatte liegend, betrachtet, zeigten sie eine gewisse Aehnlichkeit mit gelben bis braunen Körnchen von Kirschgummi. Dieselben lösten sich im Wassertropfen allmählich, schneller beim Zerreiben mit der Deckplatte zu ganz durchsichtigen Blättchen auf, welche von Gelb bis Farblos nüancirten. Reingelb und Schwefelgelb trat überall nur da auf, wo erkennbar mehrere Blättchen übereinander lagen. Die einfachen Blättchen erschienen im durchfallenden Lichte ganz farblos und zeigten auf ihrer Oberfläche die schönsten Interferenzerscheinungen. In Folge der so oft wiederholten und bei den mit Wasser gereinigten Producten ziemlich schwierigen mechanischen Zerkleinerung waren ganz ungestörte Krystallformen sehr selten. Die nebenstehende Zeichnung giebt ein getreues Bild von den mannichfachen Bruchstückchen. Man erkennt ihre krystallinische Beschaffenheit an den oft in grosser Anzahl treppenförmig über einander liegenden und an ihren Kanten gleichmässig ausgebildeten Blättchen (Fig. 2, 3, 5 und 6), sowie auch an dem regelmässigen Verlauf der Spaltungsrichtungen, die auf der Oberfläche der Blättchen oft Netze mit rhombischen oder triangulären Maschen bilden (Fig. 1, 3, 4 und 5).

Die bei 100° C. getrockneten Nr. 8 und 9 erschienen, auf der Objectplatte des Mikroskops freiliegend betrachtet, ebenfalls wie dunklere unregelmässige Klümpchen, die sich im Wassertropfen zu braungelben bis reingelben Blättchen

auflösten. Die vorherrschende Nüance erwies sich gegen die unter der Luftpumpe getrockneten Substanzen als etwas dunkler. Im Uebrigen war die krystallinische Beschaffenheit der homogenen durchsichtigen Blättchen analog der eben besprochenen.



Die ganz ohne Wasser gereinigten Producte erschienen selbst ohne Wasser unter dem Mikroskop zum grössten Theil als durchsichtige, oder da, wo mehrere über einander lagen, als durchscheinende Blättchencomplexe. Die viel leichtere mechanische Zerkleinerung hatte zur Folge, dass bei ihnen viel ungestörtere Krystallbildungen zum Vorschein kamen, welche einen entschieden rhombischen Charakter zeigten.

Dass in den schwefelgelben bis farblosen Blättchen übrigens *wirkliche Krystallgebilde* und nicht etwa, wie man nach den Angaben über die Krystallform des Graphits (vergl. Naumann, Elem. d. Mineral., 6. Aufl. p. 484) und die des Hohofengraphits (vergl. Schafhäutl, d. Journ. **76**, 307 u. 308) vermuthen möchte, *Pseudomorphosen des Graphits* gegeben seien, scheint mir hauptsächlich in der Thatsache begründet, dass der möglichst aufgeblähte Graphit (p. 323 u. 325), welcher zwar fürs blosse Auge eine gewisse regelmässige Structur, aber unter dem Mikroskope eine vollständige Auflockerung seiner Masse zeigt, bei der Ver-

wandlung in die schwefelgelbe Graphitsäure ganz ähnliche Formen wie die oben angedeuteten und besonders denselben regelmässigen Verlauf der Spaltungsrichtungen an sonst unregelmässigen Bruchstücken darbot.

Die successiven Oxydationsproducte *zersetzen sich* beim Erhitzen auf Platinblech unter heftigem Entweichen von gasigen Producten und hinterlassen einen voluminösen mehr oder minder kohligen Rückstand. Die Eigenschaften dieses letzteren stehen in einem engen Zusammenhange mit der fortschreitenden Verwandlung des Graphits und sind deshalb auch abhängig von der verwandten Säure. Brodie giebt an, der Zersetzungsrückstand von Nr. 1 zeige ein dem aufgeblähten Graphit sehr ähnliches Aussehen. Diese Angabe, sofern sie sich auf den etwaigen Graphitglanz des voluminösen Rückstandes bezieht, fand ich jedoch nur unter Umständen bestätigt.

Bei Anwendung concentrirtester Säure von 1,525 spec. Gew. besteht der fragliche Zersetzungsrückstand des Oxydationsproducts Nr. 1 aus einem *sammetschwarzen*, das Licht vollkommen absorbirenden, russähnlichen Körper, und nur eine ganz geringe Menge graphitglänzender, dem aufgeblähten Graphit ähnlicher Theile befindet sich in demselben eingehüllt. Als ich dagegen, wie diess z. B. bei der ersten Nummer der zur Analyse verwandten Producte geschah, Säure von 1,400 spec. Gew. verwandte, blähte sich Nr. 1 allerdings wie modificirter Graphit auf, und nur an einzelnen Stellen der voluminösen Masse befanden sich geringen Mengen jenes schwarzen, das Licht absorbirenden Körpers.

Wenn man die mit Säure von 1,525 spec. Gew. dargestellten 5 Nummern, welche gewissermaassen die *normalen* Verwandlungen des Graphits repräsentiren, in Beziehung auf die Eigenschaften ihrer Zersetzungsrückstände vergleicht, so ergiebt sich Folgendes. Die *Heftigkeit der Zersetzung* nimmt mit jeder Oxydation zu. Während z. B. bei Nr. 1 die unter Zischen sich aufblähende, schwarze Masse in dem Platintiegel ruhig emporquillt und ihn meist völlig erfüllt, fliegt der Rückstand von Nr. 5 mit prasselndem Geräusch und unter momentanem Erglimmen in Form feinsten Russstaubes, fast wie Rauch, nach allen Seiten des Zimmers

aus einander und bleibt federleicht lange in der Luft suspendirt. Neben einander mit blossem Auge betrachtet unterscheiden sich die 5 resp. Rückstände nur durch ihre Feinheit und die damit verbundene dunkler schwarze Nüance. Unter dem Mikroskope sieht man wurmförmig aufgeblähte Stückchen, die lebhaft an die Form der schwarzen Sammetchenille erinnern. Undurchsichtig schwarze Lamellen von gleicher, anscheinend rhombischer Form sind wie zu Schnuren an einander gereiht und bilden die Chenillefäden. Häufig hängen unzersetzte Kryställchen an den Chenillestückchen, zu welchen sich ihr zersetzter Theil aufblähte. Bei den späteren Nummern werden die Fäden feiner und verästelter. An dem Rückstande von Nr. 5 sind nur kurze zerrissene Endchen wahrnehmbar; man erkennt aber immer noch die eigenthümlich lamellare Structur derselben.

Die *Verbrennlichkeit der Rückstände* wächst mit jeder folgenden Oxydation. Trotz der feinen Zertheilung, in welche offenbar der Kohlenstoff des Graphits schon beim Erhitzen des Products Nr. 1 versetzt wird, ist die schwarze voluminöse Masse im Platintiegel doch nur sehr langsam verbrennlich. Im Sauerstoffstrome in der böhmischen Glasröhre verbrennt sie schneller mit Hinterlassung der noch schwerer verbrennlichen graphitigen Stückchen. Von Nr. 2 verbrennt schon der grösste Theil in Platinschälchen ziemlich schnell, Nr. 3 leicht, Nr. 4 ganz leicht und vollkommen und Nr. 5 verglimmt ausserordentlich schnell.

Die Zersetzungsrückstände haben sämmtlich die Eigenschaft, *Pigmentlösungen*, z. B. Fuchsin, *zu entfärben*, und, was besonders interessant erscheint, sie nehmen beim Zusammendrücken auf dem Nagel des Fingers oder mit dem Pistill des Achatmörsers wiederum *Graphitglanz* an, ohne den Grad ihrer Verbrennlichkeit dadurch zu verändern.

Um zu erfahren, ob der Kohlenstoff dieser Zersetzungsrückstände noch *graphitiger* Natur sei oder nicht, behandelte ich dieselben neben einander gerade so wie gewöhnlichen Graphit zur Darstellung der Graphitsäure mit dem oben erwähnten oxydirenden Gemische. Nr. 1 verwandelte sich mit Beibehaltung seiner voluminösen Beschaffenheit in eine grünliche Masse, welche die Eigenschaften des betreffenden

Oxydationsproductes aus gewöhnlichem Graphite theilte. Nr. 2 war nur zum sehr kleinen Theil in dieselbe grünliche Masse übergegangen, zum grössten Theil aber durch einfache Oxydation zu Kohlensäure aus der Flüssigkeit verschwunden. Nr. 3 zeigte nur eine Spur des grünlichen Productes in gebräunter Flüssigkeit. Nr. 4 verschwand schon nach einer Stunde aus dem oxydirenden Gemische vollständig, gleichfalls unter Bräunung der Flüssigkeit. Nr. 5 verhielt sich wie Nr. 4, nur dass die Oxydation der kohligen Masse zu einfacher Kohlensäure noch schneller von Statten ging. Nr. 4, zu graphitglänzender Masse zusammengedrückt, verwandelte sich unter sonst gleichen Umständen ebenfalls in einfache Kohlensäure, und die überstehende Flüssigkeit erschien gebräunt.

Es geht demnach der *Graphit-Kohlenstoff* bei der fraglichen successiven Oxydation offenbar in *Kohlenstoff* über, welcher trotz der äusserlichen Aehnlichkeit mit der ursprünglichen Modification, wie sie durch das Zusammendrücken herbeigeführt werden kann, sich wie *gewöhnliche Kohle* verhält, die unter besagten Umständen ebenfalls mit Bräunung der Flüssigkeit zu Kohlensäure oxydirt wird.

Die *Elementaranalyse* der successiven Producte musste sich nach dem, was soeben über die Verbrennlichkeit der resp. Zersetzungsrückstände mitgetheilt wurde, ganz gut auf dem gewöhnlichen Wege mittelst Bunsen'scher Gaslampen ausführen lassen. Die beiden ersten der 9 für die Analyse bestimmten Producte hinterliessen einen allerdings unter solchen Verhältnissen noch nicht vollkommen verbrennlichen Rückstand. Es wurden deshalb die Analysen mit Nr. 3 begonnen, welches so zwar auch noch schwierig, aber doch nicht zu langsam verbrannte.

Für die specielle Ausführung der Analyse muss Folgendes bemerkt werden. Die Verbrennung geschah mit Kupferoxyd und Sauerstoff. An dem, dem gewogenen Chlorcalcium zugewandten Ende derselben befand sich ein längerer Pfropfen von feinen oxydirten Kupferdrehspähnen, der den Verbrennungsproducten nur den Ausweg gestattete, nachdem sie über glühendes Kupferoxyd gestrichen waren. Auf diesen Pfropfen folgte eine noch längere Schicht Kupfer-

oxyd mit nicht zu weitem Canale, sodann die Substanz auf eine recht lange Schicht vertheilt und zuletzt noch eine etwas kürzere Schicht reinen Kupferoxyds ohne Pfropf. Das Mengen der Substanz mit dem Kupferoxyd geschah innerhalb der Röhre mittelst der Drahtspirale.

So heftig auch die Zersetzung besonders der späteren Producte selbst beim gelinden Erhitzen frei über der Flamme vor sich geht, so ruhig verbrennen dieselben bei allmählich gesteigerter Hitze in Berührung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome. Ein unregelmässiger, stossweisser Gang der Verbrennung trat nur selten ein, und er war dann stets entweder durch zu schnelles Erhitzen, oder durch eine nicht genügende Vertheilung der Substanz im Kupferoxyd verursacht.

Die Nr. 3 — 6 kamen nur in dem bei 100° C. bis zur Constanz des Gewichts getrockneten Zustande zur Analyse. Die Nr. 7 — 9 wurden sowohl bei 100° C., als auch unter der Luftpumpe bis zur Constanz des Gewichtes gebracht und in beiden Formen der Analyse unterzogen.

Auf einen unverbrennlichen Rückstand war bei der Analyse keine Rücksicht zu nehmen, weil ein solcher durch folgenden Versuch nicht gefunden wurde. Die Substanz wurde in ein an beiden Enden zu engeren Theilen ausgezogenes Glasröhrchen gebracht. Die verengerten Enden des Röhrchens waren durch Doppelpfropfen, nach Aussen aus Platindraht, nach Innen aus Asbest, verschlossen. Die bei der allmählich bewirkten Zersetzung heftig aus einander fahrenden Kohletheilchen wurden so in der Röhre zurückgehalten, während die gasigen Producte ungehindert ihren Ausweg durch die Pfropfen an den beiden offenen Enden fanden. Die darauf erfolgende Verbrennung der kohligen Masse im Sauerstoffstrome ergab für die Nr. 3 — 9 kaum Spuren eines unverbrennlichen Rückstandes. Ebenso erwiesen sich die mit verdünnter Salpetersäure, Alkohol und Aether gereinigten Producte (p. 327 u. 328) bei der gleichen Behandlung als vollkommen rein.

Das Ergebniss der Analysen war folgendes:

Nr. 3.

1) 0,2705 Subst. gaben 0,0425 HO; 0,7177 CO_2.
2) 0,2536 „ „ 0,0400 „ 0,6724 „

	1.	2.	Mittel.
C	72,34	72,32	72,33
H	1,73	1,73	1,7[illegible]
O	25,91	25,94	[illegible]

Nr. 4.

1) 0,3798 Subst. gaben 0,0492 HO; 0,9388 CO_2.
2) 0,2957 „ „ 0,0395 „ 0,7292 „

	1.	2.	Mittel.
C	67,40	67,26	67,33
H	1,45	1,52	1,49
O	31,15	31,18	31,17

Nr. 5.

1) 0,3209 Subst. gaben 0,0425 HO; 0,7533 CO_2.
2) 0,3329 „ „ 0,0465 „ 0,7818 CO_2.

	1.	2.	Mittel.
C	64,01	64,04	64,03
H	1,46	1,56	1,51
O	34,53	34,39	34,46

Nr. 6.

1) 0,2139 Subst. gaben 0,0378 HO; 0,4765 CO_2.
2) 0,2355 „ „ 0,0387 „ 0,5238 „

	1.	2.	Mittel.
C	60,73	60,68	60,70
H	1,91	1,82	1,86 (*a*)
O	37,35	37,49	37,42

Nr. 7, bei 100° C. getrocknet.

1) 0,2745 Subst. gaben 0,0434 HO; 0,5803 CO_2.
2) 0,3451 „ „ 0,0534 „ 0,7304 „

	1.	2.	Mittel.
C	57,66	57,72	57,69
H	1,75	1,72	1,73
O	40,58	40,56	40,58

Nr. 7, unter der Luftpumpe getrocknet.

1) 0,4005 Subst. gaben 0,0680 HO; 0,8248 CO_2.
2) 0,2862 „ „ 0,0519 „ 0,5920 „
3) 0,2532 „ „ 0,0445 „ 0,5233 „

	1.	2.	3.	Mittel.
C	56,15	56,39	56,37	56,30
H	1,87	1,99	1,93	1,93
O	41,97	41,61	41,70	41,76

Nr. 8, bei 100° C. getrocknet.

1) 0,2775 Subst. gaben 0,0528 HO; 0,5807 CO_2.
2) 0,3883 „ „ 0,0643 „ 0,8118 „

	1.	2.	Mittel.	
C	57,08	57,02	57,05	
H	2,12	1,82	1,97	(*b*)
O	40,80	41,15	40,97	

Nr. 8, unter der Luftpumpe getrocknet.

1) 0,2140 Subst. gaben 0,0465 HO; 0,4388 CO_2.
2) 0,2862 „ „ 0,0600 „ 0,5884 „

	1.	2.	Mittel.	
C	55,93	56,08	56,01	
H	2,38	2,31	2,34	(*b**)
O	41,68	41,61	41,65	

Nr. 9, bei 100° C. getrocknet.

1) 0,5535 Subst. gaben 0,0815 HO; 1,1575 CO_2.
2) 0,3035 „ „ 0,0460 „ 0,6340 „
3) 0,5345 „ „ 0,0778 „ 1,1140 „

	1.	2.	3.	Mittel.	
C	57,03	56,97	56,84	56,95	
H	1,64	1,68	1,61	1,64	(*c*)
O	41,33	41,35	41,55	41,41	

Nr. 9, unter der Luftpumpe getrocknet.

1) 0,4679 Subst. gaben 0,0758 HO; 0,9581 CO_2.
2) 0,4093 „ „ 0,0687 „ 0,8366 „

	1.	2.	Mittel.	
C	55,84	55,75	55,79	
H	1,79	1,86	1,82	(*c**)
O	42,36	42,39	42,37	

Vergleicht man mit dem Ergebniss der Analysen für Nr. 6 (*a*) die Zusammensetzung (*a**),

	C	60,70	C	60,74	
(*a*)	H	1,86	H	1,85	(*a**)
	O	37,42	O	37,41,	

welche Brodie (a. a. O. p. 13 u. 14) für das von ihm analysirte *Endproduct* gefunden, so springt die sehr gute Uebereinstimmung in die Augen. Der Entdecker der Graphitsäure hatte es aber nach seinen eigenen Angaben mit einer etwas unreinen Substanz zu thun, und die deshalb nothwendige Correction der gefundenen Zahlen leitete ihn auf die procentische Zusammensetzung:

C	61,04
H	1,85
O	37,11,

welche gut stimmt mit der Formel $C_{22}H_4O_{10}$ *), denn die setzt voraus:

C	61,11
H	1.85
O	37,04.

Brodie führt nun, entsprechend dem **Dulong-Petit**'schen Gesetze, für das Atomgewicht des Graphits, Gr, die Zahl 33 ein und gelangt so für die Graphitsäure zu der Formel:

$$Gr_4H_4O_{10}.$$

Die hier verzeichneten Analysen für Nr. 7, 8 und 9 beweisen, dass Nr. 6 bei den von mir angestellten Oxydationen jedenfalls noch nicht das Endproduct repräsentirt. Die Mittelzahlen der betreffenden Analysen sub (*b*), (*b**) und (*c*), (*c**):

(*b*)	C	57,05	(*c*)	C	56,95
	H	1,97		H	1,64
	O	40,97		O	41,41
(*b**)	C	56,01	(*c**)	C	55,79
	H	2,34		H	1,82
	O	41,65		O	42,37

zeigen, worauf das Hauptgewicht zu legen, einen fast gleichen Kohlenstoffgehalt, während Nr. 3—7 eine fortgesetzte Abnahme desselben erkennen lassen. Man ist daher trotz der grösseren Schwankungen hinsichtlich des Wasserstoffgehaltes wohl zu der Annahme berechtigt, dass Nr. 8 und 9 identische Producte seien.

Die Zahlen sub (*c*), sowie das Mittel aus (*b*) und (*c*):

C	57,00
H	1,81
O	41,19

und endlich auch das Gesammtmittel aus den fünf Analysen für die bei 100° C. getrockneten Nr. 8 und 9:

C	56,99
H	1,77
O	41,24

nähern sich der Zusammensetzung:

C	56,89
H	1,72
O	41,39,

und diese entspricht der Formel $C_{22}H_4O_{12}$.

---

*) C = 6, H = 1, O = 8.

Unter der Voraussetzung von Gr = 33 verwandelt sich tztere in

$$GrHO_3, \quad (A)$$

e Graphitsäure wird aber nach dem Folgenden wahrscheinh durch ein Multiplum dieser einfachsten Formel repräntirt.

Die Zahlen sub (*b**) und (*c**), welche die Zusammenzung der unter der Luftpumpe bis zur Constanz ihres ewichtes getrockneten Nr. 8 und 9 im Mittel angeben, hern sich wenigstens mit ihrem Mittel:

C	55,90
H	2,08
O	42,01,

r procentischen Zusammensetzung von

C	56,17
H	1,84
O	41,99,

d scheinen daher für die Existenz eines Körpers zu spreen, dessen Formel $Gr_{12}H_{12}O_{36} + HO$ (*B*) sein würde.

Hiernach wäre also die Graphitsäure durch das 12fache r einfachen Formel $GrHO_3$ zu bezeichnen. Die Analyse s Kalisalzes p. 348 verleiht aber der Hälfte dieser Formel, m Sechsfachen, eine grössere Wahrscheinlichkeit, und ich lte daher die Graphitsäure in dem bei 100° C. getrockten Zustande für:

$$Gr_6H_6O_{18} \quad (C).$$

Diese Formel unterscheidet sich von der durch Brodie fgestellten,

$$Gr_4H_4O_{10},$$

d event. erweiterten, $Gr_6H_6O_{15}$,

rch ein Mehr von 3O.

Die Schwankungen hinsichtlich des Kohlenstoff- und asserstoffgehaltes, wie sie p. 339 in den Resultaten der ıalysen für Nr. 8 und 9 zu Tage treten, sind sicher mit dem schwierigen Reinigungs- und Trocknungsverfahren 329) begründet, welches bei Darstellung dieser Poducte r Anwendung kam. Es ist wenigstens denkbar, dass esem so leicht zersetzbaren Körper in Berührung mit ablutem Alkohol und bei dem Erhitzen im Luftbade (p. 330) ı Theil seines Hydratwassers entzogen wird, sowie auf

der anderen Seite sämmtliche *getrocknete* Producte stark hygroskopisch erscheinen. Durch nachfolgende Versuche ist übrigens eine tiefere Zersetzung der Graphitsäure durch das *Licht* (p. 342) und schon *sehr nahe über* 100° *C.* (p. 345) ziemlich ausser Frage gestellt. Ich bedaure sehr, die nach p. 327 gereinigten und dabei in diesen beiden Beziehungen viel leichter vor beginnender Zersetzung zu schützenden Producte durch einen unglücklichen Zufall für die Analyse verloren zu haben.

III. Die Eigenschaften der Graphitsäure.

Ich werde mich im Folgenden darauf beschränken, die Angaben des Entdeckers über das Verhalten der Graphitsäure zu anderen chemischen Agentien in einigen Punkten zu ergänzen.

a) Verhalten gegen Sonnenlicht.

0,6380 der mit verdünnter Salpetersäure, Alkohol und Aether gereinigten, rein schwefelgelben Substanz waren unter dem Exsiccator der Luftpumpe, vor Lichtzutritt geschützt, bis zur Constanz ihres Gewichtes getrocknet worden und hatten dabei nicht das Geringste von ihrer schönen Farbe eingebüsst. Die Uhrgläser mit der gewichtsconstanten Graphitsäure wogen, als dieselbe dem Lichte ausgesetzt wurde, 17,1935, und zeigten bei der letzten der 26, über 4 Wochen fortgesetzten Wägungen 17,2985. Diese Gewichtszunahme ist bei den sehr hygroskopischen Eigenschaften der Graphitsäure, da dieselbe nicht unter einem Exsiccator, sondern nur an einem vor Staub geschützten Orte, dem Lichte ausgesetzt wurde, sehr leicht erklärlich. Aus den angestellten Zwischenwägungen folgt aber ganz unverkennbar die durch den Lichteinfluss bewirkte Gewichtsverminderung, freilich entstellt durch die gleichzeitige Aufnahme hygroskopischen Wassers. Das ursprüngliche Gewicht, 17,1935, nahm bei den ersten 4 Wägungen sehr schnell zu bis auf 17,2850; dann erfolgte eine successive Abnahme bis auf 17,2642; Zunahme bis 17,3000; Abnahme bis 17,2750; wiederum Zunahme bis 17,3000; Abnahme bis 17,2850 und zuletzt noch eine Zunahme bis 17,2958. Leider

musste dieser Versuch während des Winters angestellt werden, wo directes Sonnenlicht nur selten und dann nur stundenlang zur Wirkung kam. Die stärkere Gewichtsverminderung fiel übrigens stets mit der Einwirkung des directen Sonnenlichts zusammen. Bei Beendigung des Versuchs sah die Oberfläche der Graphitsäure *dunkelbraun* aus, gebräunt war aber nur eine verhältnissmässig dünne Schicht, denn im Innern hatte die vor Licht geschützt gewesene Masse ihre *schwefelgelbe* Farbe beibehalten.

Bei einigen früheren, nicht quantitativen, Versuchen habe ich unter Einwirkung des directen Sonnenlichts eine vollkommene *Schwärzung* der Oberfläche der *schwefelgelben* Substanz beobachtet.

Die im Lichte gebräunte Substanz erlangt unter Wasser ihre *schwefelgelbe* Farbe *nicht* wieder.

Unter *Wasser*, *Alkohol* und *Aether* geht diese Bräunung durch das Licht fast gleich schnell von Statten, dagegen hält *verdünnte Salpetersäure* die zersetzende Wirkung des Lichtes auf.

b) Löslichkeit der Graphitsäure.

Ein Mittel, welches die Graphitsäure in der Weise löste, dass man die entstandene Lösung bequem zur Darstellung von Verbindungen und zur etwaigen Reinigung dieses Körpers benutzen könnte, konnte ich trotz der vielfachsten Versuche nicht auffinden.

Ein Körnchen gereinigter und getrockneter Graphitsäure, auf blaues Lakmuspapier gelegt und mit einem Tropfen destillirten Wassers befeuchtet, erzeugt darauf einen rothen Fleck. Diese schon von Brodie gemachte Beobachtung gab dem Körper den Namen der *Graphitsäure*.

Das Verhalten sämmtlicher Oxydationsproducte bei dem Reinigen mit Wasser zeigt eine gewisse Löslichkeit der Graphitsäure in diesem Mittel an, und es scheint demnach, wie wenn die dem Endproduct mehr oder weniger nahe stehenden Verwandlungsstufen des Graphits zum Theil wenigstens schon fertig gebildete Graphitsäure enthielten.

Die fragliche Lösung ist schwach gelblich gefärbt und tropft nur äusserst langsam vom Filter. Sie entsteht nicht

blos in reinem, sondern auch in nicht zu bedeutende Mengen Salz, z. B. Salpeter, enthaltendem Wasser, und dieser Umstand erwies sich besonders bei dem Brodie'schen Reinigungsverfahren als ziemlich lästig (p. 329).

Im Lichte verhält sich die wässrige Lösung wie die Graphitsäure selbst. Sie bräunt sich nach und nach, es scheiden sich zuletzt *dunkelbraune* Flocken aus der ebenso dunklen Flüssigkeit ab, und diese Verwandlung scheint mit einer sehr schwachen Gasentwickelung verbunden zu sein. Die braunen Flocken zeigen unter dem Mikroskop nichts Krystallinisches, theilen aber mit der krystallinischen Substanz wenigstens in gewissem Grade das Verhalten, sich beim Erhitzen auf Platinblech unter Entweichen von gasigen Producten zu zersetzen.

Fliesspapier, mit der anfänglich fast farblosen Flüssigkeit getränkt, wurde an den dem Lichte ausgesetzten Stellen *rothbraun*, während der vor Licht geschützte Theil *fast weiss* geblieben war.

Beim Eindampfen im Wasserbade wird die wässrige Lösung sehr bald gebräunt, ebenfalls unter Abscheidung von braunen Flocken. Man erkennt übrigens beim völligen völligen Eindampfen einer grösseren Quantität Lösung die verhältnissmässig nur sehr geringe Menge aufgelöster Substanz.

Nach ihrem sonstigen Verhalten ist es überhaupt fraglich, ob man die das Filter verstopfende Flüssigkeit, mit dem Namen einer eigentlichen *Lösung* bezeichnen kann. Lösungen von Kochsalz, Salmiak, Chlorcalcium und Salpeter, sowie verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure, überhaupt im Wasser lösliche Körper, welche auf die Graphitsäure keine eigentlich chemische Action auszuüben scheinen, scheiden zu der fraglichen Lösung gegeben, beim ruhigen Stehen langsam, schneller beim Schütteln oder gelinden Erwärmen, gelbliche unkrystallinische Flocken ab.

Alkohol löst die Graphitsäure ebenfalls (p. 328), aber in noch geringerer Menge als Wasser, denn es bilden sich in der wässrigen Lösung beim Zugeben von Alkohol gelbliche Flocken.

Ebenso lösen sich Spuren der Graphitsäure in *verdünn-*

ter Salpetersäure (p. 328). Die alkoholische und diese saure Lösung fliessen aber sehr schnell vom Filter, ohne es zu verstopfen.

Aether, Holzgeist, Terpentinöl, Benzin, Chloroform und *Schwefelkohlenstoff* zeigten für die Substanz gar kein Lösungsvermögen.

Reagentien, welche die krystallinische Graphitsäure chemisch afficiren, haben auf die wässrige Lösung oder feine Zertheilung derselben ganz ähnliche Wirkungen.

c) Verhalten beim Erhitzen.

Die gasigen Producte, welche beim stärkeren Erhitzen unter vollständiger Zersetzung der Graphitsäure mit Hinterlassung des kohligen Rückstandes entweichen, scheinen nur aus *Wasserdampf* und *Kohlensäure* zu bestehen. Ich bewirkte die *allmälige* Zersetzung in einem Glasröhrchen, welches an dem einen Ende geschlossen, an dem anderen aber, wie in dem p. 337 erwähnten Versuche, mit einem Doppelpfropfen aus Asbest und Platindraht und ausserdem mit Gummischlauch und Quetschhahn versehen war. Beim geringen Oeffnen des letzteren passirten die gasigen Producte ein Chlorcalciumrohr, Barytwasser und Kalilauge, bevor sie in einem mit Wasser gefüllten Cylinder aufgefangen wurden. So lange noch in dem Glasröhrchen beim behutsamen Nähern der Flamme das mit der Zersetzung verbundene momentane Erglimmen bemerkt wurde, war in dem Cylinder *kein Kohlenoxydgas* vorhanden. Es trat daselbst erst auf, nachdem die über die ganze Länge des Röhrchens vertheilte Substanz zur kohligen Masse zersetzt war; es konnte daher sehr wohl nur in Folge der Reduction entstanden sein, welche die das Röhrchen noch erfüllende Kohlensäure bei dem stärkeren Erhitzen durch den feinzertheilten kohligen Rückstand erlitt.

Dass auch schon bei niederen Temperaturen eine ähnliche Zersetzung stattfindet, geht aus folgendem Versuche hervor. Die schwefelgelbe, unter dem Exsiccator der Luftpumpe getrocknete, Substanz wurde in ein mit doppelt durchbohrtem Korke luftdicht zu verschliessendes Kölbchen gebracht und durch dieses mittelst des Aspirators kohlensäure-

und wasserfreie Luft gesaugt. Darauf wurde zwischen Aspirator und Kölbchen Chlorcalcium und Barytwasser eingeschaltet, und das Kölbchen im langsamen Luftstrome in einem bei 105—108° C. siedenden Bade von Kochsalzlösung erhitzt. Schon vor Eintritt einer erkennbaren Bräunung an der im Kölbchen befindlichen Substanz, noch mehr aber in dem Maasse, als sie eintrat, entstand in dem Barytwasser ein Niederschlag von kohlensaurem Baryt, während das Wasser sich meist im Halse des Kölbchens zu kleinen Tröpfchen condensirte.

d) *Reactionen der Graphitsäure.*

Uebergiesst man die *schwefelgelbe Graphitsäure* mit *concentrirten Alkalien, Kalk-* oder *Baryt*wasser, so färbt sich dieselbe sofort dunkler und erscheint bald dunkelbraun. Man erkennt unter dem Mikroskop der Form nach anscheinend unveränderte Blättchen. Die Farbe derselben ist aber im Allgemeinen dunkler geworden und ganz farblose werden nicht mehr wahrgenommen.

Bei dem *Erhitzen* mit *concentrirter Kali-* oder *Natronlösung* beobachtet man noch vor dem eigentlichen Sieden eine geringe Gasentwickelung (Kohlensäure?), die dunkle Masse wird dabei fast *schwarz*, verbleibt aber in ihrem consistenteren Zustande und setzt sich schnell zu Boden. Die überstehende Flüssigkeit erscheint kaum gefärbt. Unter dem Mikroskop sieht man die unveränderten Formen der Blättchen; sie selbst aber sind nur noch zum geringsten Theil an einzelnen Spitzchen und Rändern bräunlich durchscheinend, dagegen zum grössten Theil *undurchsichtig schwarz.*

Bringt man die so mit Alkali gekochte schwarze Masse aufs Filter und wäscht sie mit Wasser aus, so läuft im Anfange, so lange das Alkali noch vorherrscht, die Flüssigkeit klar und schnell vom Filter. Sehr bald aber färbt sich die immer langsamer tropfende Flüssigkeit dunkelbraun, und die auf dem Filter befindliche Masse schwillt sehr stark an.

Die braune Flüssigkeit reagirt alkalisch. Nimmt man ihr durch einen Tropfen Essigsäure die alkalische Reaction und kocht, so scheiden sich braune Flocken ab, und die Flüssigkeit reagirt wiederum alkalisch. Es liegt also unter

diesen Umständen die Zersetzung eines in verdünntem Alkali löslichen Alkalisalzes vor. Beim Stehen der Flüssigkeit an der Luft tritt diese Zersetzung ebenfalls, wahrscheinlich in Folge der Aufnahme von Kohlensäure, ein, sowie auch die für sich gekochte Flüssigkeit unter Abscheidung brauner Flocken zersetzt wird.

Die braune auf dem Filter befindliche Masse muss daher so schnell wie möglich und nur mit kaltem Wasser ausgewaschen werden. Verunreinigungen durch die aus der braunen Lösung sich abscheidenden Flocken würden eine Vermehrung der verbrennlichen Substanz hervorrufen und so den Kaligehalt vermindern. Die erste der p. 348 erwähnten Substanzen war auf diese Weise jedenfalls verunreinigt, weil sie noch vor dem Verschwinden der alkalischen Reaction mit Wasser ausgekocht worden war. Die zweite war nur mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Reaction gereinigt worden.

Unter dem Mikroskop erkennt man die eigenthümliche Veränderung, welche mit der schwarzen Masse während des Auswaschens mit Wasser vor sich gegangen ist. Undurchsichtig *Schwarzes* ist *nicht* mehr vorhanden. Die dicksten Lagen sind braungelb, die einfachen Blättchen eigenthümlich mattgelb gefärbt. Sie zeigen deutlich rhombische Formen. Daneben sind besonders auffallende, gewissermaassen fächerartig auseinandergelegte Blättchen zu erkennen, welche mit ihren schmalen parallel liegenden Lamellen lebhaft an die Structur der oben p. 335 beschriebenen kohligen Zersetzungsrückstände erinnern. Unter dem Mikroskope konnte ich einige Male das Zerfallen der mit Kali gekochten, undurchsichtig schwarzen, Stückchen zu lauter durchsichtigen, bestimmt krystallinischen, Blättchen beim Zugeben von Wasser beobachten.

Die bei 100° C. getrocknete Substanz liess sich im Achatmörser nur sehr schwer zerreiben und zeigte dabei die Eigenthümlichkeit, sehr stark elektrisch zu werden, so dass die kleineren Stückchen nach dem Reiben längere Zeit auseinanderfuhren und selbst aus der Schale geworfen wurden.

Die Masse verbrannte im Platinschälchen, ohne sich

dabei, wie die Graphitsäure, mit Heftigkeit zu zersetzen. Die Substanz einer ersten Bereitung hinterliess unverbrennliche Rückstände, welche 11,24 und 11,20 p.C. Kali entsprachen, die einer zweiten ergab auf gleiche Weise 12,31 p.C. Kali.

Die Formel: $Gr_{12}H_{10}K_2O_{26}$, oder halbirt:

$$Gr_6H_5KO_{18},$$

setzt 12,20 p.C. Kali voraus, und ist somit die sub (*C*) p. 341 schon erwähnte Formel für die Graphitsäure wenigstens durch diesen einen quantitativen Versuch in gewisser Weise unterstützt.

Gegen *Ammoniak* ist das Verhalten der Graphitsäure ganz ähnlich wie gegen fixe Alkalien, nur dass schon beim Kochen in dem Maasse, als diess Alkali verflüchtigt wird, im *verdünnten Ammoniak* die Masse stark aufzuquellen und sich mit brauner Farbe zu lösen beginnt. Daher denn die Angabe Brodie's über das Verhalten der Graphitsäure zu *verdünntem* Ammoniak ihre Bestätigung, wenn auch leicht eine andere Deutung erhält.

Die Angaben Brodie's über das Verhalten der Graphitsäure zu *Schwefelammonium* und *Zinnchlorür* fand ich bestätigt und will betreffs des letzteren nur Eins hinzufügen. Giebt man zu der fast farblosen wässrigen Lösung der Graphitsäure etwas Salzsäure und sodann einen Tropfen Zinnchlorür, so scheiden sich beim gelinden Erwärmen *schwarze* Flocken aus. Sie verhalten sich wie die durch Schwefelammonium und Zinnchlorür aus der festen Graphitsäure reducirten kohligen Rückstände. Sie verglimmen auf Platinblech ohne jene heftige Zersetzung und sind im Uebrigen nur sehr schwer zu reinigen.

Beim Stehen unter *englischer Schwefelsäure* bekommt die schwefelgelbe Substanz ein dunkleres, eigenthümlich graugrünes Aussehen. Unter dem Mikroskop sieht man durchsichtige Blättchen von graugelber Farbe. Fügt man zu dem Object einen Tropfen destillirtes Wasser, so tritt das Gelb der Graphitsäure wieder auf. Auch auf einem Uhrglase kann man diese Farbenveränderung beim Zugeben von Wasser zu der dunklen, schwefelsäurehaltigen Masse sehr gut mit blossem Auge erkennen. Vielleicht steht

dieselbe mit einer Wasser entziehenden Wirkung der Schwefelsäure in einem bestimmten Zusammenhange.

Beim *Kochen* mit englischer Schwefelsäure tritt eine vollständige Zersetzung der Graphitsäure ein. Die schwarzen kohligen Rückstände bleiben lange in der Schwefelsäure suspendirt und zeigen unter dem Mikroskope keinen Graphitglanz. Sie verglimmen auf Platinblech wie die durch Erhitzen erhaltenen kohligen Zersetzungsrückstände der Graphitsäure.

Brodie macht am Schlusse seiner Abhandlung auf die Analogien aufmerksam, welche die von Buff und Wöhler beschriebene Verbindung des Siliciums mit Wasserstoff und Sauerstoff, das sogen. *Siliciumoxydhydrat*, $3SiO + 2HO$ *) oder $Si_2O_3 + 2HO$ **) (Ann. der Chem. u. Pharm. **114**, 101) mit der gelben Graphitverbindung zeigt.

In der That bietet die von Brodie für die *Graphitsäure* gefundene Formel,

$$Gr_4H_4O_{10},$$

mit der des *Siliciumoxydhydrats* (wenn $Si = 21$ angenommen und die betreffende Formel mit 2 multiplicirt wird),

$$Si_4H_4O_{10},$$

eine vollkommene Uebereinstimmung dar.

Die von mir für die bei 100° C. getrocknete Graphitsäure (p. 341) sub (*A*) aufgestellte, einfachste Formel,

$$GrHO_3,$$

nach welcher man die Graphitsäure auch mit dem Namen *Graphonoxydhydrat* bezeichnen könnte, entsprechend:

$$GrO_2 + HO,$$

die sub (*B*) p. 341 für die unter der Luftpumpe getrocknete Graphitsäure gefundene Formel:

$$Gr_{12}H_{12}O_{36} + HO,$$

und endlich die nach p. 341 u. 348 für das bei 100° getrocknete Product wahrscheinlichste Formel (*C*),

$$Gr_6H_6O_{18},$$

zeigen jedoch diese Uebereinstimmung nicht.

---

*) $Si = 14$.

**) $Si = 21$.

Die Siliciumverbindungen, welche Wöhler später bei Einwirkung der *Salzsäure* auf *Kieselcalcium* erhielt (Ann. der Chem. u. Pharm. **127**, 257), lassen eben so wenig eine Uebereinstimmung hinsichtlich der Formeln

$$Gr_4H_4O_{10} \text{ und}$$
$$Gr_6H_6O_{18}$$

erkennen.

Unter der Annahme von Si = 14 findet Wöhler (a. a. O. p. 267 u. ff.) als wahrscheinlichste Formeln:

für das *Silicon* entweder $Si_8H_4O_6$,
oder $Si_6H_3O_4$;
für das *Leukon* entweder $Si_8H_5O_{10}$,
oder $Si_8H_5O_{10}$;
und für einen 3. Körper (p. 272) $Si_8H_8O_{10}$.

Diese Formeln ergeben unter der Voraussetzung von Si = 21, nach welcher Brodie's Formel mit der des Siliciumoxydhydrats übereinstimmt,

für das *Silicon* entweder $Si_{16}H_6O_{15}$,
oder $Si_4H_2O_5$;
für das *Leukon* entweder $Si_{16}H_{15}O_{30}$,
oder $Si_{16}H_{18}O_{30}$;
und für den 3. Körper (p. 272) $Si_{16}H_{24}O_{30}$.

Trotz dieser zu Tage tretenden Verschiedenheiten hinsichtlich der Zusammensetzung, die vielleicht ihren Grund lediglich in der leichten Zersetzbarkeit der fraglichen Körper haben, sind in dem ganz ähnlichen Verhalten beim Erhitzen, sowie auch in der Eigenschaft, vom *Lichte* zersetzt zu werden, Analogien gegeben, welche, diese Silicium- und Graphitverbindungen in eine nähere Beziehung zu einander zu setzen, verstatten dürften.

Diese meine Mittheilungen über die Graphitsäure kann ich nicht schliessen, ohne meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Erdmann, für die vielfache Unterstützung, welche er mir bei dieser in seinem Laboratorio ausgeführten Untersuchung hat zu Theil werden lassen, meinen lebhaftesten Dank zu sagen.

XXXVI.
Ueber die Trennung der Metalle der Platingruppe von einander.

Ueber dieses schwierige Capitel hat jüngst Car. Lea Untersuchungen gemacht, welche einige neue Reactionen zu Tage förderten und von dem bis jetzt durch Claus am besten beschriebenen Wege zur Trennung jener Metalle an einem gewissen Punkt abweichen (Sillim. Amer. Journ. [2.] **38**. No. 112. p. 81. No. 113. p. 248).

Das Material, dessen der Verf. sich bediente, war californisches Osmium und Iridium, welches in der Münze der vereinigten Staaten schon einmal mit Salpeter und Kalihydrat geschmolzen worden. Dieses erschöpfte er zunächst mit Königswasser von allen löslichen Bestandtheilen, schmolz den Rückstand mit Salpeter und Kali und wiederholte diese Operationen mehrmals, um das Osmium so viel als möglich zu entfernen. Zu diesem Zweck wurde besonders das Kochen mit Königswasser während Durchgang eines starken Luftstroms lange Zeit hindurch fortgesetzt, und schliesslich in der Lösung die Chloride des Iridiums, Rutheniums, Osmiums, Rhodiums und Platins erhalten. Die Trennung der letzteren geschah nach Claus durch Fällung mit Salmiak und Auswaschen mit gesättigter, später mit verdünnter Salmiaklösung. So zertheilte sich die Masse in einen Niederschlag (I), der aus Iridiumsalmiak, verunreinigt mit wenig Ruthenium, Osmium, Rhodium und Platin, bestand, eine Lösung (II), welche hauptsächlich Salmiak und fast alles Ruthenchlorid enthielt und eine verdünnte Salmiaklösung (III) mit kleinen Antheilen von Iridium, Rhodium und Ruthen.

Die Reindarstellung des Iridiums aus (I) hat der Verf. abweichend von Claus durch Reduction des Iridiumchlorids mittelst Oxalsäure bewerkstelligt und giebt dieser Methode den Vorzug. Der in etwa dem 25fachen Gewicht kochenden Wassers gelöste Iridiumsalmiak wird successive mit Krystallen von Oxalsäure versetzt, und wenn kein Aufbrausen mehr stattfindet 2—3 Minuten lang gekocht, mit

Salmiak halb gesättigt und dann in kaltes Wasser getaucht.

Nach einigen Tagen ist der Platinsalmiak auskrystallisirt (natürlich auch etwas Iridiumsalmiak, wenn nicht alles Iridchlorid in Sesquichlorür übergeführt war) und nun verwandelt man in der Lösung wieder durch Kochen mit Königswasser das Iridsesquichlorür in Chlorid und lässt beim Erkalten den Iridiumsalmiak auskrystallisiren. Dieser ist völlig frei von Ruthenium, wie sich durch eine neue Reaction darthun lässt, bei welcher sich das Ruthenium in Gegenwart von noch so viel Iridium sicher erkennen lässt (s. unten).

Aus der Lösung (II) gewinnt man durch Verdampfen das Ruthenchlorid-Chlorammonium krystallisirt und reinigt es durch Umkrystallisiren.

Die Lösung (III) dampft man zur Trockne, zerreibt die Salze höchst fein und wäscht zunächst mit gesättigter Salmiaklösung das Ruthenchlorid aus (nebst einer Spur Rhodiumsesquichlorür) und dann mit verdünnter Salmiaklösung das Ammonium-Rhodiumsesquichlorür, wobei das Iridiumsalz hinterbleibt. Aeusserst feines Pulverisiren des Salzgemisches und ununterbochenes Auswaschen ist dringendes Erforderniss des Gelingens.

Bei der Reduction des Iridiumchlorids zu Sesquichlorür giebt der Verf. entschieden der Oxalsäure vor dem Schwefelwasserstoff den Vorzug, weil durch letzteren meist ein wenig Platin, Rhodium und Ruthen in Sulfide übergehen. Die Einwirkung der Oxalsäure auf die höheren Chlorverbindungen der Platinmetalle ist sehr ungleich. Iridchlorid wird dadurch in der Kochhitze augenblicklich reducirt, Ruthen nach langer Zeit noch nicht, ebenso Platinsalmiak, aber nach sehr langem Kochen werden auch der letztere und Ruthensesquichlorür gefällt, respective verändert. Wenn daher viel Platin von wenig Iridium zu trennen ist, muss die oben beschriebene Vorsicht bei der Operation mit Oxalsäure inne gehalten werden: nämlich hinlängliche Wassermenge, um das Iridsalz in Lösung zu erhalten und rechtzeitiges Aufhören mit Kochen.

Der Verf. hat auch das Verhalten des *Baryts* gegen

die Lösungen der Platinmetalle geprüft und dabei folgende Erscheinungen beobachtet:

Iridiumsalmiak wird durch Barytwasser schnell farblos gelöst und gleichzeitig fällt ein olivengrüner Niederschlag. (Ganz anders verhält sich Kali). Das Filtrat davon wird beim Erwärmen dunkel olivengrün und dann plötzlich isabellfarbig, dabei fällt ein dicker blassgraugelber oder gelblichbrauner Niederschlag. Der erstere (olivengrüne) löst sich in Säuren unter Hinterlassung eines schwarzen Pulvers mit olivengrüner Farbe; der letztere (gelbbraune) frisch bereitet ebenfalls mit olivengrüner, bei 100° getrocknet aber mit blauer Farbe. Ebenso wird er auch blau, wenn man ihn trocken mit Kalilauge übergiesst. Beide enthalten augenscheinlich Iridsesquioxydul, welches sich zu Iridoxyd umwandelt.

Ruthenium-Ammon-Sesquichlorür wird durch Barytwasser sogleich in der Kälte gefällt, Ruthen-Salmiak dagegen nicht, erst beim Erhitzen entsteht Braunfärbung und Trübung, die durch Zusatz von Barytüberschuss wieder verschwindet.

Palladiumchlorür giebt mit Barytwasser einen braungelben Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löst.

Platinchlorid wird durch kaltes Barytwasser kaum angegriffen, in der Wärme fällt ein schmutzig weisser Bodensatz, die Lösung darüber bleibt gelb.

Rhodiumsesquichlorür wird sofort gefällt, der helle Niederschlag löst sich im Ueberschuss des Baryts völlig wieder auf.

Demnach lassen sich Ruthenchlorid und Rhodiumsesquichlorür, die sich sehr ähneln, mittelst Barytwasser leicht von einander unterscheiden.

In Bezug auf die Farbe der Lösungen des Ammon-Iridsesquichlorürs vervollständigt der Verf. die bisherigen Angaben dahin: verdünnt sind dieselben stets olivengrün sowohl im reflectirten wie im durchfallenden Licht, wenn sie im letzteren Fall roth erscheinen, dann sind sie durch Ruthenchlorid oder Rhodiumsesquichlorür verunreinigt. Im concentrirten Zustand dagegen sind sie roth im reflectirten

wie durchfallenden Licht, im letzteren meist trübe. Mittelmässig verdünnt erscheinen sie im durchfallenden Licht weinroth, im reflectirten olivengrün. Denselben Dichroismus besitzen die Krystalle des Salzes.

Die oben erwähnte charakteristische Reaction des Rutheniums ist folgende: eine mit etwas Ammoniak vermischte Lösung von unterschwefligsaurem Natron wird durch ein Paar Tropfen Ruthensesquichlorür beim Kochen prächtig purpurroth und zwar dauernd, enthält die Lösung $\frac{1}{5000}$ $RuCl_3$, dann wird sie hellrosapurpurn, bei $\frac{1}{20000}$—$\frac{1}{30000}$ schön rosa, bei $\frac{1}{50000}$ blass rosa und bei $\frac{1}{100000}$ noch erkennbar aber sehr blass rosa. Diese Reaction wird — und das ist ihr Hauptvorzug, nicht beeinträchtigt durch die Anwesenheit von Iridiumsalz, im Gegentheil erkennt man in diesem auf jene Weise die kleinsten Beimengungen von Ruthenium. Doch hat diese Erkennung ihre Grenze. Denn wenn 1 Th. $RuCl_3$ auf 500 Th. $IrNH_4Cl_3$ kommen, dann erscheint die Farbe nicht mehr rosa, sondern orange. Vergleicht man dagegen die bisher empfohlenen besten Reagentien für Ruthensesquichlorür, nämlich Rhodankalium und Bleizucker, so versagen beide schon ihre Dienste, wenn 1 Th. Ruthensalz auf 50 Th. Iridiumsalz kommen. Inzwischen empfiehlt der Verf. eine Vorsichtsmaassregel bei dieser Prüfung, ohne welche man leicht das Ruthen übersehen kann. Es besitzen nämlich — wie schon Claus beobachtete — die Lösungen des Ruthensesquichlorürs die Eigenschaft, im verdünnten Zustand sich von selbst zu zersetzen und Sesquioxydul abzuscheiden. Um diess zu verhüten muss man eine zu prüfende Lösung kurz vor dem Gebrauch erst mit etwas Salzsäure kochen, dann ammoniakalisch machen und sogleich das unterschwefligsaure Natron zusetzen.

Die von Gibbs empfohlene Reaction mit Schwefelammon und salpetrigsaurem Alkali (s. dies. Journ. **91**, 171) konnte der Verf. nicht erhalten.

Das Verhalten des mit Ammoniak versetzten unterschwefligsauren Natrons gegen andere Platinmetalle ist folgendes:

Ruthensalmiak, welcher durch Ammoniak allein bekanntlich strohgelb wird, färbt sich bei Anwesenheit des

Hyposulfits weinroth, Iridsalmiak entfärbt sich, Rhodiumsesquichlorür wird strohgelb, Platinchlorid giebt anfangs Fällung von Platinsalmiak, dann eine gelbe, bei weiterem Kochen farblose, schliesslich tief weinrothe Lösung. Palladiumchlorür färbt sich kalt citronengelb, im Kochen schnell braun.

In allen den Fällen, in welchen eine dunkle Färbung eintritt (Platin und Palladium) ist natürlich die Probe auf Ruthen unsicher.

Auch noch andere Reactionen hat der Verf. geprüft und darunter manche werthvolle gefunden.

Die *Tetrathionsäure* ist ein feines Reagens für Palladiumchlorür, denn sie bewirkt in sehr verdünnter Lösung auch in der Kälte braune Färbung, in weniger verdünnter einen braunen Niederschlag. Diese Reaction erleidet keine Störung, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ruthenchlorid und -sesquichlorür, Iridchlorid und -sesquichlorür und Platinchlorid. Alle diese Salze werden erst im Kochen verändert und zwar das erste in saurer Lösung braun gefällt, in ammoniakalischer gelb gefärbt, das zweite entfärbt und später grau getrübt, das dritte entfärbt, das vierte in saurer Lösung weinroth gefärbt, in ammoniakalischer nicht verändert, das fünfte weinroth gefärbt.

Das Palladiumchlorür kann auch vom Ruthen und Iridium unterschieden werden durch die lederfarbige Fällung, die es mit *schwefelsaurem Chinin* erleidet.

Zinnchlorür ist ein gutes Erkennungsmittel des Iridiumsesquichlorürs neben Ruthensesquichlorür. Denn letzteres wird in verdünnten Lösungen beim Kochen farblos, in concentrirten gelblich, ersteres giebt einen Niederschlag, der sich in Kali wieder löst und beim nachherigen Kochen lederfarbig sich ausscheidet.

Bemerkenswerth sind die Reactionen, welche eine *ammoniakalische Lösung von Chlorzink* veranlasst. Diese bereitet man durch Zusatz von Chlorzink zu Ammoniak, bis des letzteren Geruch nur schwach geworden und etwas Zinkoxyd ungelöst geblieben ist. Solch eine Lösung erzeugt in Ruthensesquichlorid einen braunen, in Ruthenchlorid einen rosenrothen, in Iridsesquichlorür einen blassledergelben, in Iridchlorid einen feuerrothen Niederschlag.

[Da aber, wie der Verf. sagt, diese Niederschläge nichts sind, als Zinkoxyd gefärbt durch mit niedergerissenes Salz, so hören sie auf Unterscheidungsmittel in Salzgemischen jener Metalle zu sein. D. Red.]

Kaliumeisencyanid in Natronlauge gelöst färbt Ruthensesquichlorür hellgelb, Ruthenchlorid mehr weingelb, ammoniakalisches Iridiumsesquichlorür glänzend gelb, im Kochen tief weinroth, die saure Lösung dagegen grün, kochend olivengrün.

Ausserdem hat der Verf. noch manche andere Verbindung in ihrem Verhalten gegen die Platinmetalle geprüft, aber keine besondere Reaction beobachtet. Die Erscheinungen, welche das Schlippe'sche Salz darbietet, scheinen nicht zu guter Charakterisirung geeignet.

XXXVII.
Beiträge zur analytischen Chemie.

Die Erfahrungen, welche W. Gibbs in Bezug auf mehrere Trennungsmethoden machte, hat er mitgetheilt (Sillim. Amer. Journ. [2.] **39**. Nr. 115. p. 58). Wir entnehmen Folgendes daraus:

1) *Die Abscheidung des Eisenoxyds und der Thonerde von andern Oxyden mittelst essigsauren Natrons* ist eine ganz vortreffliche Methode, wenn sie mit den bekannten Vorsichtsmaassregeln befolgt wird, aber es ist doch nöthig, die ausgefällten, basisch-essigsauren Salze nochmals für sich zu lösen und derselben Behandlung zu unterwerfen.

2) *Trennung des Kobalts vom Nickel.* Um in Liebig's Methode die unangenehme Trennung des Quecksilberoxyds vom Nickeloxydul zu vermeiden, empfiehlt der Verf. zur Fällung des Nickels aus der Cyanidlösung statt des Quecksilberoxyds eine Auflösung des basischen Quecksilbercyanids, welches durch Kochen einer Quecksilbercyanidlösung mit Quecksilber entsteht. Die filtrirte Lösung fällt reines Nickeloxydulhydrat aus, welches ausgewaschen, geglüht und gewogen wird.

3) *Mangan* scheidet man von *Kobalt*, *Nickel* und *Zink* ein-

ach und zuverlässig auf folgende Weise: die nahezu neu-
rale Lösung der Salze wird mit überschüssigem essigsauren
Natron und ein Paar Tropfen freier Essigsäure versetzt,
ochend erhalten, und dabei eine zeitlang ein schneller
trom Schwefelwasserstoff durchgeleitet. Die ausgefalle-
en Sulfurete von Zink, Kobalt und Nickel wäscht man
chnell mit Schwefelwasserstoffwasser aus, verwandelt sie
ann in Chloride und hierauf in Doppel-Cyanüre mit
yankalium, aus deren Lösung Zink mittelst Schwefelna-
ium (Wöhler) gefällt wird. Die gelösten Doppelcyanüre
es Kobalts und Nickels werden dann nach obiger Angabe
.) geschieden.

Man kann auch Mangan allein oder nebst Zink von
ickel und Kobalt auf dieselbe Weise trennen, indem die
ösung sämmtlicher Doppelcyanüre mit Schwefelnatrium
ersetzt wird. Es fällt dann fleischrothes Schwefelman-
an aus.

Endlich gelingt die Trennung des Mangans und Zinks
om Kobalt und Nickel sehr gut, wenn die Metalle durch
chwefelnatrium aus kochender Lösung niedergeschlagen
nd mit starker Salzsäure Zink und Mangan vom Nickel-
nd Kobaltsulfuret ausgezogen werden.

Essigsaures Uranoxyd wird durch Schwefelwasserstoff
uch nicht gefällt und kann daher gleichzeitig mit dem
Iangan vom Kobalt, Nickel und Zink wie oben erwähnt
etrennt werden.

4) *Chromoxyd* trennt der Verf. von *Eisenoxyd* und *Thon-*
rde in heisser essigsaurer Lösung durch Einleiten von Chlor
nd successives Neutralisiren mit Soda. Durch fortgesetztes
ochen fallen Thonerde und Eisenoxyd aus, während die
ntstandene Chromsäure gelöst bleibt. Die letztere fällt
an nachher durch essigsauren Baryt oder Bleioxyd.

Sind Kalk, Magnesia, Zink, Nickel, Kobalt und Mangan
om Chromoxyd zu trennen, so oxydirt man ebenfalls mit-
elst Chlor in essigsaurer Lösung und fällt zuerst mit Blei-
ucker oder Barytacetat die Chromsäure aus.

Die Bestimmung der Chromsäure in Gestalt des Blei-
der Barytsalzes zieht der Verf. der durch salpetersaures
uecksilberoxydul vor, weil im letzteren Fall stets ein

wenig Chromsäure zu Oxyd reducirt wird. Jedenfalls muss heiss gefällt werden und die Lösung einige Zeit stehen.

XXXVIII.
Mineralanalysen.

1) Vorkommen des Nickels und Kobalts in Fahlerzen.

Bisher ist die Anwesenheit des Nickels und Kobalts in Fahlerzen mit Ausnahme von zwei Fällen (Landmann, dies. Journ. **62**, 90; Peltzer, Lieb. Ann. **126**, 340) noch nicht beobachtet worden, denn den Aftonit kann man nicht wohl in den Begriff eines Fahlerzes aufnehmen. Nun hat Dr. Hilger (Pogg. Ann. **124**, 500) in einem Fahlerz von Bayern und einem von Würtemberg nicht nur das Vorkommen jener beiden Metalle, sondern auch das des Wismuths beobachtet, welches bis jetzt nur von Gerh. v. Rath in einem quecksilberhaltigen Fahlerz gefunden war.

Die Zusammensetzung des *Fahlerzes von Kautsdorf* in Bayern war bei einem spec. Gew. = 4,8 folgende:

S	28,34
As	10,19
Bi	1,83
Sb	15,05
Cu	32,04
Pb	0,43
Ag	0,22
Fe	4,85
Zn	3,84
Co	2,95
	99,74

Verhältniss von Atomgewichten der Sulfosäuren : Sulfobasen

$$\dddot{Sb}\dddot{As}\dddot{Bi} : \acute{\text{Cu}}\acute{Pb} \text{ etc.}$$
$$1 : 3{,}3.$$

Der Verf. zieht die Formel:
$$\left.\begin{array}{l}\acute{\text{Cu}}\\ \acute{Ag}\\ \acute{Fe}\\ \acute{Pb}\\ \acute{Co}\\ \acute{Zn}\end{array}\right\}_4 \left\{\begin{array}{l}\dddot{Sb}\\ \dddot{As}\\ \dddot{Bi}\end{array}\right.$$

Das Fahlerz aus dem würtembergischen Schwarzwalde von
) spec. Gew. hatte folgende Zusammensetzung:

S	26,40
Fe	6,40
Bi	4,55
Cu	33,83
Ag	1,37
As	6,98
Sb	14,72
Co	4,21
Ni	Spur
	98,46

Verhältniss der Atome der Sulfosäuren : Sulfobasen
1 : 3,86,
o wie beim vorigen.

Die Methode der Analyse war: Lösen des Minerals in
Th. Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure in einer Retorte,
welche eine mit verdünnter Weinsäurelösung gefüllte
rlage angepasst war. Verdünnen des concentrirten Re-
teninhalts mit Wasser unter Weinsäurezusatz, Einleiten
n schwefliger Säure, Ausfällen mit Schwefelwasserstoff und
ennung des Niederschlags durch Filtration. Die Schei-
ng der aus saurer Lösung gefallenen Schwefelmetalle
schah durch Kaliumpolysulfuret, die der gelösten Sulfüre
s Antimons und Arsens mittelst schwefligsaurem Kali, die
r ungelösten Sulfurete des Kupfers, Bleis, Wismuths auf
kannte Weise. Das Filtrat, welches Eisen, Kobalt und
ink enthielt, wurde mit chlorsaurem Kali und Salzsäure
handelt, das Eisenoxyd durch essigsaures Natron, das
obaltoxyd nach Rose mit kohlensaurem Baryt geschieden
d als Kobaltsulfat gewogen, Zink wie gewöhnlich be-
immt. Das Silber, welches als Chlorid im unlöslichen Rück-
and der ersten Behandlung mit Königswasser sich befand,
g man mit Ammoniak aus.

Schwefel wurde doppelt bestimmt, einmal in der sauren
ösung vor Einleiten der schwefligen Säure, sodann durch
chmelzen einer besonderen Probe mit Salpeter und kohlen-
urem Natron.

2) Kupferwismutherz von Wittichen im Schwarzwald.

Ueber die Formel dieser Verbindung sind von Schnei-
r (dies. Journ. **63**, 447) Schenk und Tobler (dies

Journ. **67**, 205) verschiedene Ansichten ausgesprochen. Dr. Hilger hat deshalb eine neue Analyse unternommen (Pogg. Ann. **125**, 144) besonders mit Rücksicht auf die Angabe Schneider's, dass metallisches Wismuth beigemengt sei. Der Verf. fand, dass bei aller Vorsicht für Abhaltung der Luft bei der Digestion mit Salzsäure von dem Mineral nichts hinterblieb, als schwefelsaurer Baryt aus dem Ganggestein. Da nun kein Wismuthmetall vorhanden war, wurde das Erz in Salpetersäure gelöst, das Wismuth als basisches Chlorid und das Kupfer als Rhodanür abgeschieden, der Schwefel aber theils in der Lösung, theils aus dem Rückstand als Schwefelsäure ermittelt.

Dieses Mineral von der Grube Daniel in Gallenbach hatte die Zusammensetzung:

S	18,21
Cu	36,91
Fe	3,13
Bi	41,53
	99,78

Verhältniss der Sulfobasen : Sulfosäure
3,48 : 1

Der Verf. entscheidet sich für die Formel: $\left.\begin{matrix}\dot{C}u \\ \dot{F}e\end{matrix}\right\}_3 \overset{\cdots}{Bi}$.

XXXIX.
Der Meteorit von Orgueil.

Am 14. Mai 1864 fand im französ. Departement Tarn et Garonne der Fall eines merkwürdigen Meteorsteins statt, über welchen zuerst Daubrée berichtet (Compt. rend. **58**, p. 984).

Aus einem Briefe von Leymerie an den Verf. erfährt man die äusseren Erscheinungen, welche die Augenzeugen des Falls beobachteten und die nichts besonders Abweichendes von sonstigen Erzählungen der Art darbieten. Die Anzahl der nach dem Niederfall bei Orgueil gesammelten Stücke beträgt mehr als 20, davon sind die meisten abgesprengte Theile eines grösseren, einige jedoch, wie sich an

ihrer Kruste wahrnehmen lässt, selbstständige Individuen. Der Pfarrer von Campsas las in seinem Garten einen Stein von 210 Grm. Gewicht auf.

Der Meteorit von Orgueil ist deshalb so merkwürdig, weil er in Bezug auf seine Zusammensetzung zu den sehr seltenen ziemlich kohlenstoffreichen gehört, wovon bis jetzt nur drei, der von Alais (Gard. Depart.), der von Bokkefeld (Cap der guten Hoffnung) und der von Kaba (Debreczin, Ungarn) bekannt sind.

Abgesehen von einer firnissähnlichen (verglasten) Kruste besteht der fragliche Meteorstein aus einer schwarzen, leicht zerreiblichen Masse, in welcher einige Körnchen von metallischem Glanz und gelber Farbe vertheilt sind. Diese haben Krystallform (hexagonale Tafeln) und Eigenschaften des Magnetkieses. Ferner findet sich in ihm eine bemerkenswerthe Menge in Wasser löslicher Chlorüre und Sulfate und eine kohlige humusähnliche Materie, welche alle nicht etwa äusserlich von der Erde hinzugekommen sind, sondern in den von ihrer verglasten Kruste noch völlig umschlossenen Stücken ebenfalls enthalten sind. Daraus ergiebt sich, dass die hohe Temperatur, welche zur Erzeugung der verglasten Kruste erforderlich war, nur kurze Zeit an dem Stein gewirkt haben musste, sonst würde sie viele der noch vorhandenen Salze verflüchtigt haben.

Sobald der Meteorit in Wasser gelegt wird, zerfällt er zu feinem Staub, indem die löslichen Salze den Kitt für die übrigen Bestandtheile abgegeben zu haben scheinen. Auch in Alkohol zerfällt er, wiewohl viel langsamer, und das alkoholische Filtrat hinterlässt beim Verdampfen einen krystallinischen Rückstand.

Das spec. Gew. fand Cloëz zu 2,567, in Benzin ermittelt, auf Wasser berechnet. Im Kölbchen geglüht giebt er Wasser und ein festes Sublimat (kohlensaures Ammoniak und Salmiak), an der Luft wird er braun. Mit Salzsäure entwickelt er Schwefelwasserstoff und die Lösung enthält Eisenoxydul, Eisenoxyd, Nickeloxydul und Chromoxyd.

Die Analyse des Meteoriten ist sowohl von Cloëz als auch von Pisani gemacht, mit ziemlich abweichenden Resultaten, die wir unten neben einander stellen werden.

Der Letztere fand aber ausser den schon genanten Bestandtheilen noch ein krystallisirtes Mineral, welches er für eine Art Feldspath hielt, dessen Krystallform (Rhomboëder von 105—107°) Des Cloizeaux (Compt. rend. t. **59**, p. 829) auf die Vermuthung brachte, es sei Spatheisenstein, worin ihn die Anwesenheit des Eisenoxyds in der salzsauren Lösung bestärkte. Aber Pisani fand in dieser Lösung auch eine erhebliche Menge Magnesia und darum betrachtet Des Cloizeaux diese Substanz für *Breunnerit* (Mesitinspath).

Die Anwesenheit eines solchen Minerals, welches Des Cloizeaux durch Schlämmen des Metorsteins neben einer Partie Sandkörner, offenbar dem Erdboden, wo der Stein fiel, entlehnt, gewonnen hatte, erregte in Daubrée Verdacht bezüglich des Ursprungs (Compt. rend. t. **59**, 830). Aber bei der Durchmusterung zahlreicher Exemplare auf verschiedenen Museen, die noch mit ihrer äusseren Kruste behaftet waren, fand er, dass in der That in allen diesen Breunnerit enthalten ist. Diess bestätigte auch nachmals Cloëz (ibid.) durch genauere Untersuchung des mittelst Salzsäure entwickelten Gases, welches nach Entfernung seines Schwefelwasserstoffs, durch Barytlösung geleitet wurde und eine Quantität Barytcarbonat lieferte, die ½ p.C. Kohlensäure entsprach. Dieser Antheil muss den nachstehenden analytischen Daten noch zugerechnet werden.

Nach Cloëz (Compt. rend. t. **59**, p. 37) enthält der Meteorit 5,2—6,9 p.C. hygroskopisches Wasser, welches schon im Vacuo oder bei 110° weggeht, und 8—10 p.C. Wasser in chemischer Verbindung, welches erst bei 200° sich entfernt. Ausserdem bildet sich noch beim Erhitzen mit oxydirenden Materien ein wenig Wasser, welches seine Entstehung dem in einer humusartigen Substanz vorhandenen Wasserstoff verdankt.

Die Begierde, mit welcher der getrocknete Aërolith Wasser wieder aufnimmt, ist nach Pisani (Compt. rend. t. **59**, p. 133) so gross, dass er auf der Wage in einigen Stunden 7 p.C. wieder aufnimmt. Das hygroskopische Wasser, welches Pisani nach dem Trocknen bei 110° entwichen fand, betrug 9,15 p.C.

Die rohe Zusammensetzung des Steins, bei 110° getrocknet, ist nach Cloëz und Pisani folgende:

	Cloëz.	Pisani.
$\ddot{Si}$	26,03	26,08
$\dddot{S}$	2,33	1,54
S	4,56	5,75
Cl	0,08	0,08
P	Spur	$\dddot{S}$ 0,53
$\dddot{Al}$	1,25	0,90
$\dddot{Cr}$	0,24	Chromeisenstein 0,49
$\dddot{Fe}$	14,24	8,30
$\dot{Fe}$	19,06	21,60
$\dot{Ni}$	2,61	} 2,26
$\dot{Co}$	0,09	
$\dot{Mn}$	1,93	0,36
$\dot{Mg}$	8,67	17,00
$\dot{Ca}$	2,32	1,85
$\dot{Na}$	1,32	2,26
$\dot{K}$	0,33	0,19
NH_3	0,10	} 13,89
Humuss.	6,41	
$\dot{H}$	7,81	

Die Silicate suchen beide Experimentatoren auf verschiedene Weise zusammenzusetzen, indem Cloëz annimmt, dass das Verhältniss des Sauerstoffs der Kieselsäure zu dem der Basen = 2 : 1 sei, Pisani dagegen = 4 : 3. Beide gruppiren die Bestandtheile in dieser Weise:

Cloëz.		Pisani.		
Magneteisenstein	20,627	Chromeisenst.	0,49	
Magnetkies	7,974	Eisenoxydul	15,77	
Schwefelnickel	3,169	(eisenhaltig.)	13,43	
Silicat	45,127		56,42 bestehend aus	26,08 $\ddot{Si}$, 17,00 $\dot{Mg}$, 7,78 $\dot{Fe}$, 1,85 $\dot{Ca}$, 2,26 $\dot{Na}$, 0,19 $\dot{K}$, 0,36 $\dot{Mn}$, 0,90 $\dddot{Al}$
Humussubstanz	6,410	}	13,89	
Gebund. Wasser	7,812			
Lösl. Bestandth.	6,414			

[In der Analyse von Pisani muss ein Antheil Magnesia und Eisenoxydul auf den Gehalt des Breunnerits ver-

rechnet, die Thonerde aber nicht als Bestandtheil von vorhandenem Anorthit angesehen werden, da die Krystalle, denen man jenes Oxyd zutheilen wollte, Breunnerit und nicht Anorthit sind. Eine richtige Vorstellung von der Zusammensetzung der Silicate kann man sich schwer machen nach den bis jetzt vorliegenden Angaben. D. Red.]

Cloëz konnte bei der Behandlung des Meteoriten mit Salzsäure keine Entwickelung von Wasserstoff wahrnehmen und schliesst daraus, dass weder Eisen noch Nickel im metallischen Zustande anwesend seien. Ferner fand sich in der salzsauren Lösung alles Chromoxyd vor, also war kein Chromeisenstein da. Pisani dagegen erhielt bei der successiven Behandlung des Steins mit Salpetersäure, Salzsäure und Kalilauge einen Rückstand von Chromeisenstein. Heisse Salpetersäure zog Schwefeleisen und Schwefelnickel aus und hinterliess ein schwarzes magnetisches Pulver, welches an Salzsäure nichts als Eisenoxydul und Eisenoxyd abtrat. [Wo sind denn die Magnesia, Thonerde, Kalk etc. geblieben? D. Red.] Dass das Nickel als Schwefelnickel, nicht als Oxydul vorhanden sei, schliesst Pisani daraus, dass es sich bei Behandlung des Steins mit Schwefelammon auflöste.

Bei der Erschöpfung des Meteoriten mit Wasser beobachtete Cloëz einen Verlust von 6,414, Pisani von 3,34 p.C. (auf getrocknetes Material bezogen). Cloëz fand in Lösung alkalische Chlorüre, Sulfate und Sulfurete, die schnell in unterschwefligsaure Salze übergingen. Pisani analysirte die wässrige Lösung und fand keine Sulfurete, sondern:

$\ddot{\bar{S}}$	0,48
$\dddot{S}$	1,40
Cl	0,08
$\dot{M}g$	0,30
$\dot{C}a$	0,16
$\dot{K}$	0,16
$\dot{N}a$, NH_3 Verlust	0,77
	3,35

Der mit Wasser ausgezogene Stein gab an Alkohol 0,37 p.C. einer weisslichgelben Substanz ab, die hauptsächlich aus Schwefel bestand.

Cloëz suchte speciell die Natur der organischen Materie auszumitteln und zersetzte, da er mit Alkohol und Aether nichts ausrichten konnte, den Stein mit Salzsäure, zog aus dem dabei Unlöslichen die Kieselerde durch schwache Kalilauge aus und ermittelte einen amorphen humusähnlichen Rückstand von der Zusammensetzung:

C	63,45
H	5,98
O	30,57

[Es ist sehr auffallend, dass diese vom Verf. für humusähnlich gehaltene Substanz in Kalilauge unlöslich ist. D. Red.]

Mittelst Alkohol zog Cloëz aus dem Stein Chlorammonium, Chlorkalium und ein wenig einer weichen amorphen in Wasser unlöslichen Substanz aus.

XL.

Ueber die Zusammensetzung der Gewässer.

Als Fortsetzung seiner früheren Mittheilungen über diesen Gegenstand (s. dies. Journ. **69**, 321 und **71**, 393) giebt E. Peligot die Resultate seiner Untersuchungen über den Gehalt des Wassers der Seine und des Canal de l'Ourcq an gelösten organischen Materien (Compt. rend. t. **58**, p. 729).

Der Verf. hat gefunden, dass die letzteren leicht niedergeschlagen werden können durch verschiedene Metallsalze, unter denen sich das salpetersaure Bleioxyd und das Eisenchlorid besonders gut dazu eignen. Das Eisenchlorid desinficirt sumpfige und selbst faule Wässer augenblicklich. Um die unlösliche Verbindung des Metalloxyds mit der organischen Substanz zu erhalten, ist es jedoch erforderlich, das Metallsalz in richtigem Verhältniss zu dem im Wasser gelösten kohlensauren Kalk hinzuzusetzen, denn nur durch diesen wird der Niederschlag hervorgerufen. Wenn man daher zu viel Metallsalz zusetzt, bleibt das Wasser klar. Deshalb ist es zweckmässig, zuvor den Gehalt eines Wassers an Mineralbestandtheilen zu ermitteln und eine diesen äqui-

valente Menge Eisenchlorid hinzuzusetzen. Fügt man zu wenig Metallsalz hinzu, so enthält der Niederschlag kohlensauren Kalk, den man jedoch aus dem getrockneten und zerriebenen Pulver durch verdünnte Salzsäure entfernen kann. Das abfiltrirte Wasser muss auf Eisenoxyd schwach reagiren.

Aus dem Wasser der Seine und des Canal de l'Ourcq erhielt der Verf. mittelst Eisenchlorid 0,094—0,131 Grm. Niederschlag pro Liter, und dieser bestand aus:

77,5 p.C. Eisenoxydhydrat,
4,5 „ organischer stickstoffhaltiger Materie,
17,7 „ Eisenoxyd in Verbindung mit letzterer.

Die organische Materie, durch Kalilauge aus dem Niederschlage ausgezogen und für sich abgeschieden ist braun und scheint schon im Wasser mit Eisenoxyd verbunden zu sein; denn die durch Kupfer- oder Bleisalze erzeugten Niederschläge enthalten neben dieser organischen Materie stets auch Eisenoxyd. Für die Ermittelung der Zusammensetzung der organischen Substanz wählte der Verf. die Bleiverbindung, welche durch Zusatz salpetersauren Bleioxyds zum Wasser gebildet wurde. Der weisslich gelbe Niederschlag, welcher 2,1 p.C. der organischen Substanz in Verbindung mit 4,5 Th. Bleioxyd enthielt, bestand überdiess aus 79,6 p.C. kohlensaurem, 13,2 schwefelsaurem und 0,6 p.C. basisch-salpetersaurem Bleioxyd. Man löste ihn (bis auf das Bleisulfat) in verdünnter Salpetersäure, versetzte das Filtrat mit angemessener Menge Kalkmilch, wusch den Niederschlag mit heissem Wasser aus und trocknete ihn erst über Aetzkalk, dann bei 110°. Er enthielt 65,7 p.C. Bleioxyd und 34,3 p.C. organische Materie. Die Letztere hatte die Zusammensetzung:

C	53,1	—
H	2,7	—
N	2,4	3,0
O	41,8	—
	100,0	

Diese nähert sich sehr derjenigen der Quell- und Quellsatzsäure, wie sie Mulder in der Ackererde fand.

Gelegentlich hat der Verf. auch den Niederschlag untersucht, den Eisenchlorid in den Gewässern, die in Havre

gebraucht werden, hervorbringt. Dieser enthält keine stickstoffhaltige organische Substanz; dagegen führt diess Wasser viel mehr Mineralbestandtheile und ist sehr gut im Geschmack, nicht wohl zum Waschen mit Seife zu verwenden. Nach den Ansichten des Verf. stehen Gehalt an Mineralbestandtheilen und organischen Materien in umgekehrtem Verhältniss: je weniger von letzteren vorhanden sind, desto mehr von ersteren. [Doch scheint diess nicht überall zuzutreffen. D. Red.]

Dass ein Fluss, welcher eine grosse Stadt durchläuft, schliesslich eine Menge organischer Bestandtheile aufgenommen hat, ist begreiflich. So konnte der Verf. in der Seine bei Asnieres Harnstoff nachweisen.

Die Klage über die Verpestung des Wassers der Flüsse in grossen Städten ist eine allgemeine und das Bedürfniss, reines Wasser für Handgebrauch und Genuss herbeizuschaffen, ruft überall grosse Anstrengungen zum Herbeileiten frischen Quellwassers aus selbst entfernten Gegenden hervor. In Paris ist eine solche Wasserleitung ebenfalls im Begriff zu entstehen und die Sachverständigen haben besonders den Punkt ins Auge gefasst, das herzuziehende Wasser nicht thalabwärts der grossen Stadt zu entlehnen.

XLI.
Ueber die Verbreitung des Kupfers im Thierreich.

Von

G. L. Ulex.

Bei niederen Thieren, namentlich Mollusken, war die Gegenwart des Kupfers im Blut derselben schon seit Jahren eine unbestrittene Thatsache. — Bei höheren Thieren dagegen hat man kaum danach gesucht, und wo man danach suchte, in den meisten Fällen keins gefunden. So konnte Wackenroder (1853) im Ochsen-, Hammel- und Hühnerblut weder Kupfer, noch Blei auffinden; im Entenblut dagegen fand er Kupfer.

Im Blut und Muskelfleisch des Menschen hat man das Vorhandensein von Kupfer eben so oft behauptet, als demselben mit Entschiedenheit widersprochen; das Nähere darüber findet man ziemlich vollständig in Liebig und Kopp's Jahresbericht von 1847 und 48 zusammengestellt.

Bis zum Beginn meiner Arbeit in dieser Richtung lag demnach die Sache so, dass man vom Vorhandensein von Kupfer im Blut höherer Thiere nichts Bestimmtes wusste; dass man es im Blut und Fleisch des Menschen oft gefunden, oft aber auch vergeblich gesucht hatte, und es daher als *zufälliges* Vorkommen, ohne alle physiologische Bedeutung, bezeichnete; eine Ansicht, für welche noch der Umstand zu sprechen schien, dass man wiederholt Kupfer in der Galle, den Gallensteinen und der Leber des Menschen gefunden hatte, welches letztere Organ dem Körper fremde und schädliche Metalle, ja vorzugsweise ansammelt; dass endlich Kupfer im Blut verschiedener niederer Thiere, namentlich Mollusken, unzweifelhaft nachgewiesen war.

Durch folgenden Umstand wurde ich auf die Aufsuchung des Kupfers in Individuen der verschiedenen Thierklassen geführt.

Im Hamburger zoologischen Garten starben vom 17. bis 19. Mai dieses Jahres gegen ein Dutzend Raubthiere unter Symptomen, die auf zufällige oder absichtliche Vergiftung schliessen liessen. Die vorgenommene Section derselben gab keine sicheren Anhaltspunkte, man hoffte daher durch chemische Untersuchung der Eingeweide Aufklärung zu erhalten, die mir zu dem Ende übertragen wurde. Phosphor, Arsen, Strychnin etc. konnten nicht entdeckt werden, dagegen fand man in allen Gegenständen kleine Mengen *Kupfer*. Sämmtliche Thiere waren mit Fleisch von einem und demselben Pferde gefüttert, und da von diesem glücklicherweise noch vorhanden war, so konnte es mit in den Kreis der Untersuchung gezogen werden. In der That wurde auch hier Kupfer nachgewiesen. Ich glaubte nun im Kupfer die Ursache des plötzlichen Todes aller dieser Thiere gefunden zu haben und hoffte die Angelegenheit mit Nachweis der Abwesenheit von Kupfer im Fleisch eines gesunden frisch geschlachteten Pferdes abschliessen zu

können. Zur nicht geringen Ueberraschung fand sich aber auch hier Kupfer und zwar in unzweideutigster Weise. Nun wurde ein Stück Rindfleisch in gleicher Richtung untersucht und zwar mit gleichem Erfolg; es wurde auch hieraus Kupfer abgeschieden. Jetzt tauchte der Gedanke einer allgemeinen Verbreitung des Kupfers im Thierreich auf, und um über diese Ansicht ins Klare zu kommen, wurden die Untersuchungen auf Kupfer auf beliebige Thiere der verschiedensten Klassen ausgedehnt und zwar in folgender Weise. Vom Muskelfleisch oder anderen weichen Theilen der *Wirbelthiere* wurden 50 bis 100 Grammen, von *wirbellosen* Thieren, 1—15 Grm. genommen. Die, wenn nöthig grob zerkleinerten Theile wurden in einer Platinschale über einem Bunsen'schen Gasbrenner verkohlt. Die Verbrennung der Kohle zu Asche ist schwierig und zeitraubend, aber unerlässlich, wenn man das Kupfer mit Sicherheit auffinden will. So lange nämlich noch unverbrannte Kohle verhanden ist, schliesst diese nicht nur das vorhandene Kupfer, sondern selbst das Eisen ein, so dass diese Metalle sich den Einwirkungen der Salzsäure z. B. grösstentheils entziehen. Man kann indess das Verbrennen der Kohle durch Ausziehen derselben mit kochendem Wasser, also durch Entfernung der in Wasser löslichen Salze, befördern. Die abfiltrirte Lösung enthält phosphorsaure, Chlor- und Schwefel-Alkalien, aber kein Kupfer, und kann daher beseitigt werden. Das Filter mit der Kohle wird getrocknet, letztere vom Filter getrennt und völlig eingeäschert. In der Asche befindet sich das Kupfer als Oxyd. Man befeuchtet sie mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure, erwärmt gelinde, setzt etwas Wasser hinzu, filtrirt und wäscht aus. Die vollkommen wasserhelle Flüssigkeit wird mit 20—30 C.C. Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Wird sie jetzt bräunlich oder auch nur gelblich, so kann man sicher sein, Kupfer vor sich zu haben; oft aber wird sie schwarzbraun und selbst braunschwarz. Man lässt die Flüssigkeit an einem warmen Ort einige Stunden stehen, worauf ein brauner oder schwarzer Absatz sich bildet, den man abfiltrirt und auswäscht. Das sehr kleine Filter wird mit dem Niederschlag getrocknet und verbrannt. Die Asche

mit 1 oder 2 Tropfen Chlorwasserstoffsäure erwärmt, giebt mit Aetzammoniak eine blaue Lösung. Ueberzeugender jedoch ist es, die Asche des Filters mit seinem Inhalt mit etwas Soda zu vermengen und auf Kohle mittelst der inneren Löthrohrflamme zu reduciren, die geglühte Masse, sammt den umgebenden Kohlentheilchen in einem Achatmörser mit Wasser zu zerreiben und die Kohlentheilchen abzuschlämmen, worauf rothe Kupferflitterchen zurückbleiben. — Nicht selten erhält man statt der rothen, metallglänzende graue oder gelblich graue Flitterchen. In diesem Fall wurde mit dem Kupfer, *Blei* gefällt und reducirt, welche Legirung die rothe Farbe des Kupfers verdeckt.

Bei der Einfachheit dieser Operation, und bei der Anwendung so geringer Mengen von Reagentien, die überdiess auf Abwesenheit von Kupfer so leicht zu prüfen sind, kann von Hineintragen von Kupfer durch dieselben keine Rede sein; das gefundene Kupfer muss Bestandtheil des gefundenen Objects sein.

Der qualitative Nachweis des Kupfers ist demnach ungemein leicht und einfach, und wird Jedem gelingen, der mit Aufmerksamkeit arbeitet, und Allen, welche noch an der allgemeinen Verbreitung desselben im Thierleib zweifeln und Einwände von zufälligem Vorkommen durch schlecht verzinnte kupferne Gefässe und dergleichen machen sollten, möchte ich folgende 2 leicht auszuführende Experimente empfehlen:

1) Man trockne das Gelbe eines hart gekochten *Hühnereis*, verkohle und äschere es ein und behandle es wie oben angegeben, so wird man Kupferflitterchen erhalten.

2) Man umwickle 2—3 Grm. *Badeschwamm* mit einem Platindraht und äschere ihn in der freien Bunsen'schen Gasflamme ein, und man wird nach dem obigen Verfahren gleichfalls Kupferflitterchen erhalten.

So leicht nun der qualitative Nachweis des Kupfers ist, so schwierig ist die quantitative Bestimmung desselben, namentlich wenn man nur mit geringen Mengen der Substanz arbeitet. Es wurde daher vom Wägen des Kupfers abgesehen, und nach der colorimetrischen Methode die Menge des Kupfers zu bestimmen gesucht, nach welcher

die blaue Färbung einer ammoniakalischen Kupferlösung von 0,01 Grm. Kupfer in 100 C.C. als Vergleichungsflüssigkeit diente, hiernach fand sich in 1 Grm. Asche von 0,0001 bis 0,012 Grm. Kupfer.

Kupfer wurde nun in folgenden Thierklassen nachgewiesen:

1) *Säugethiere.*

a) 300 C.C. Harn eines gesunden *Menschen* gaben 3,6 Grm. kohlehaltiger Asche, aus welcher nach dem Verbrennen sehr wenig braune Flocken, und aus diesen Kupfer und Blei abgeschieden wurden.

b) 90 Grm. frischer Fäces eines Menschen hinterliessen 4,11 Grm. Asche, die in Salzsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff schwarzbraun wurde und 0,002 Kupfer und ausserdem Blei giebt.

Da sich Kupfer und Blei im Harn und in den Fäces des Menschen finden, so müssen sie nothwendig auch im Fleisch und Blut desselben vorhanden sein. Ein Versuch bestätigte diesen Schluss.

c) Etwa 50 Grm. Fleisch von den Rippen einer am Schlage verstorbenen *Frau* hinterliessen 0,65 Grm. kohlehaltige Asche, welche mit Wasser ausgelaugt sich leicht verbrennen liess und dann Kupfer- und Bleigehalt ergab.

d) Im Magen und in den Gedärmen eines *europäischen* sowohl, als eines *canadischen Luchses* fand sich Kupfer.

e) Desgl. in denen des *kleinen* und *rothbraunen Nasenbären* (*Nasua mexicana* und *rufa*).

f) Desgl. in denen des *Gepard* (*Cynailurus guttata*).

g) Desgl. in denen des *kleinen Schakal* (*Canis cancrivorus*).

h) Desgl. wiederholt im *Pferdefleisch.*

i) Desgl. im *Rindfleisch.*

Da das Liebig'sche Fleischextract die löslichen Theile des Rindfleisches in concentrirter Form enthält, so war es interessant zu erfahren, ob das im Organismus sich findende Kupfer diesen löslichen Theilen folgt, oder ob es in den ungelösten Geweben zurückbleibt, oder endlich ob es sich in beiden findet.

k) 1 Grm. *Liebig'scher Fleischextract*, Fabrikat Giebert u. Comp., Uruguay, hinterlässt nach dem Einäschern

(wobei etwas der Chloralkalien verdampft) 0,118 Grm. einer geschmolzenen, heiss grünen, beim Erkalten bräunlich grünen Salzmasse, die in Salzsäure gelöst und mit Wasser verdünnt durch Schwefelwasserstoff schwarz wird und reichlich Kupferflitterchen giebt.

Auch im *ausgekochten Rindfleisch* fand sich Kupfer.

2) *Vögel.*

Kupfer wurde gefunden:

a) Im Brustfleisch einer *Kriek-Ente.*

b) Im *Eigelb eines Hühnereis.*

c) Im *Eiweiss* desselben; in diesem aber viel weniger als im Eigelb.

3) *Amphibien.*

a) In der *geometrischen Schildkröte.*

b) In der *gemeinen Eidechse.* Ein Exemplar hinterliess 0,68 Grm. Asche, die sehr reichlich schwarzes Schwefelmetall gab, in welchem mehr Blei als Kupfer enthalten war.

c) In der *gemeinen Natter.* Die Hälfte eines etwa 1½ Fuss langen Exemplars hinterliess 0,74 Grm. Asche mit 0,001 Grm. Kupfer.

d) Im *braunen Frosch*, von dem ein einziges Exemplar zum Kupfernachweis genügt.

4) *Fische.*

a) Im *Aal.*

b) Im *Dorsch*; in jenem ist mehr Kupfer gefunden, als in diesem.

5) *Crustaceen.*

a) In der *Graneele* (*Crangon vulgaris*) wurde reichlich Kupfer gefunden.

b) Ein Exemplar *Scolopendra italica* hinterliess 0,099 Grm. Asche mit 0,001 Kupfer.

6) *Insekten.*

15 Grm. *spanische Fliegen* gaben 0,82 Grm. Asche mit 0,0006 Grm. Kupfer.

7) *Arachniden.*

2 *südamerikanische Buschspinnen* gaben 0,02 Grm. Asche, aus denen sich unzweifelhaft Kupfer abscheiden liess.

8) *Annulaten.*

75 Grm. *frischer Regenwürmer* gaben 10,6 Grm. Asche (worunter viel Erde) mit 0,002 Grm. Kupfer.

9) *Mollusken.*

Helix pomatia. 1 Grm. Asche derselben gab 0,012 Grm. Kupfer.

10) *Echinodermata.*

2 *kleine Seesterne* (*Asterias rubens*) getrocknet 1,75 Grm. gaben 0,723 Grm. Asche mit 0,001 Kupfer.

11) *Entozoen.*

2 *Spulwürmer* hinterliessen nur 0,027 Grm. Asche, aus der das Kupfer leicht reducirt werden konnte.

12) *Polypen.*

a) Ein Exemplar einer *dickhörnigen Seerose* (*Tealia crassicornis*) gab 0,74 Grm. Asche mit 0,003 Grm. Kupfer.

b) 1 Grm. Asche vom *Badeschwamm* gab 0,01 Grm. Kupfer.

Kupfer wurde demnach in den Thieren überall gefunden, wo man danach suchte, und wenn diess bei zufällig gewählten der verschiedensten Classen und der verschiedensten Länder gelang, so lässt sich auf eine allgemeine Verbreitung desselben im Thierreich mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen. Da die Thiere nun theils direct, theils indirect von Pflanzen leben, so folgt, dass es auch in allen Pflanzen vorkommen muss, und da die Pflanzen ihre Aschenbestandtheile je nach ihrem Aufenthalt dem Erdboden oder dem Meereswasser entnehmen, so muss auch im Boden, wie im Meerwasser Kupfer allgemein verbreitet sein. — In Pflanzenaschen haben John und Meissner das Kupfer bereits vor 50 Jahren und Sarzeau später in mehr als 200 Vegetabilien nachgewiesen, so dass der letztere vergeblich nach kupferfreien Pflanzen suchte. Diese Angabe bestätigte und ergänzte Commaille in neuerer Zeit. — In Ackererden ist wiederholt Kupfer nachgewiesen und im Meereswasser haben Durocher und Malaguti, so wie Field und Piesse Kupfer gefunden.

Local mag die Schifffahrt zum Kupfergehalt des Meeres beitragen; denn ein Schiff mittlerer Grösse von 240 Com-

merzlasten Tragfähigkeit braucht 1700 Kupferplatten à 8 Pfd. zum Schiffsbeschlag, von welchem je nach der Qualität des Kupfers oft in *einem*, längstens aber in 5 bis 6 Jahren die Hälfte und mehr vom Seewasser gelöst werden. Bei den 1000 und aber 1000 Schiffen, welche nicht nur die Meere durchkreuzen, sondern auch an allen Küsten getroffen werden, und oft recht lange dort verweilen, muss so eine nicht unerhebliche Menge Kupfer im Laufe der Jahrhunderte ins Meerwasser gelangt sein.

Ist die Annahme der allgemeinen Verbreitung des Kupfers im Pflanzenreich richtig, so muss sich Kupfer auch in Fabrikaten aus demselben nachweisen lassen, und, um diess zu prüfen, wurde ein Material gewählt, welches die Chemiker tagtäglich verwenden, und welches sich seiner ungemeinen Reinheit wegen des besten Rufs erfreute, nämlich das schwedische Filtrirpapier. 10 Grm. desselben, mit dem Wasserzeichen J. Whatman, gaben 0,03 Grm. Asche, aus der mit Leichtigkeit halbe Nadelkopfsgrosse Plättchen metallischen Kupfers reducirt werden konnten. — Auch die Kohle giebt eine kupferhaltige Asche, und da Papier und Kohle bei den vorstehenden Versuchen mit verwandt wurden, so muss sich die Befürchtung des Hineintragens des Kupfers in die untersuchten Objecte durch jene Materialien aufdrängen. Indess jede Reaction hat ihre Grenzen, und wenn man Kupfer in 10 Grm. Papier und in 100 Grm. Kohle nachweisen kann, so gelingt es doch nicht bei 0,25 Grm. Papier (dem Gewicht eines Filters) und bei 0,1 Grm. Kohle. Auch ohne alle Anwendung von Papier und Kohle findet man Kupfer in den thierischen Organen und Geweben.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich demnach die ausserordentliche Verbreitung des Kupfers in allen Naturreichen, eine Thatsache, deren Bedeutung für die Physiologie, sowie für die gerichtliche Medicin und Staatsarzneikunde auf der Hand liegt, und deren Verfolgung hoffentlich zu weiteren Forschungen in dieser Richtung Anlass geben wird.

Hamburg, den 30. Juli 1865.

XLII.
Notizen.

1) Darstellung von Metallsuperoxyden. Reinigung von angelaufenem Silber.

In der am 22. Juli abgehaltenen Sitzung des physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M. theilte der Vortragende, Prof. Böttger, seine Erfahrungen mit über die rationellste Darstellungsweise der Superoxyde, insbesondere solcher, die sich durch ihr auffallendes Verhalten zu einer klar filtrirten Lösung von Chlorkalk auszeichnen. So viele Verfahrungsweisen es auch gebe, diese höheren (von Frémy Metallsäuren genannten) Oxydationsstufen der Metalle zu erzielen, so erhalte man sie doch nur dann von stets gleichbleibender Zusammensetzung, sonach in vollkommenster Reinheit, wenn man die bezüglichen frisch gefällten *Metalloxydhydrate* mit *unterchlorigsaurem Natron*, in welchem freies Natron vorwalte, einige Zeit lang bei 100° C. digerire. Auf diese Weise habe er in der kürzesten Zeit die höheren Oxydationsstufen von Blei, Wismuth, Mangan, Kobalt, Nickel und insbesondere die des *Kupfers* (die noch so gut wie unbekannt sei) gewonnen. Die zwei ersteren verhielten sich, seinen Beobachtungen zufolge, zu einer filtrirten Chlorkalklösung völlig indifferent, das Mangansuperoxyd erzeuge beim Digeriren mit genannter Lösung prachtvoll roth aussehenden übermangansauren Kalk, ohne dass dabei Sauerstoff in Freiheit trete; die Superoxyde von Kobalt und Nickel und insbesondere das Kupfersuperoxyd bewirke dagegen, in der kleinsten Menge einer Chlorkalklösung zugesetzt (bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur langsam) bei circa 60° C. eine tumultuarische Entwickelung reinsten Sauerstoffgases. Ganz dasselbe Verhalten zu einer Chlorkalklösung zeige indess auch das Eisenoxydhydrat und das Baryumsuperoxydhydrat. Die Superoxyde von Kobalt, Nickel und Kupfer, desgleichen das Eisenoxydhydrat bleiben bei ihrem Zusammentreffen mit einer Chlorkalklösung völlig unzersetzt, können mithin zu einer perpetuirlichen Entwickelung reinsten Sauerstoffgases aus fortan zu erneuernden, resp. sich

zersetzenden Chlorkalklösungen dienen. Das Baryumsuperoxydhydrat entwickelt zwar schon bei circa 30° C. mit Chlorkalklösung zusammengebracht, reinstes Sauerstoffgas, indess ist es hier nicht der Sauerstoff der unterchlorigen Säure im Chlorkalk, welchen man in Freiheit treten sieht, sondern die Hälfte des im Baryumsuperoxyd enthaltenen Sauerstoffs; die Chlorkalklösung bleibt sonach unzersetzt, während aus dem Superoxyd Barythydrat wird. Nach Anstellung verschiedener hierauf sich beziehender instructiver Versuche lenkte der Redner schliesslich noch die Aufmerksamkeit der Mitglieder auf ein sehr einfaches, vom Münzwardein Rössler warm empfohlenes Verfahren, gelb oder schwarz angelaufene Münzen, Medaillen und s[illegible]nstige Silbergeräthschaften augenblicklich wieder wie neu [illegible]zustellen. Zu dem Ende taucht man die betreffenden Ge[illegible]nstände, mit einer Pincette erfasst, auf wenige Augenblicke [illegible] eine mässig concentrirte Lösung von Cyankalium; unter [illegible] zeitiger Entwickelung eines höchst übel riechenden [illegible] sieht man dieselben momentan spiegelglänzend hervortre[illegible] und hat sie dann nur schliesslich noch in Wasser abz[illegible] waschen und zu trocknen. (Frankf. Zeitung.)

---

2) Ueber die Farbstoffe der Blätter.

Von Chatin und Filhol.

(Compt. rend. t. 57, p. 39.)

Sowohl die Blüthen als auch andere schnell sich entwickelnde Pflanzengewebe enthalten in ziemlicher Menge eine Substanz (A), die sehr begierig Sauerstoff aufnimmt, sich unter dessen Einfluss verändert und die Blätter im Herbst braun färbt.

Das Chlorophyll wird durch die Wirkung des Lichtes und der Luft gelblichbraun und wird dann durch Salzsäure nicht wieder grün. Diese Umwandlung erleidet dasselbe sowohl in den Pflanzengeweben als auch in seiner Lösung in Alkohol; letztere wird übrigens durch die geringste Spur einer löslichen Mineralsäure gelblich. Dass in einigen speciellen Fällen die Salzsäure das an der Luft gelb ge

ordene Chlorophyll wieder in eine grüne Substanz umandeln kann, hat seinen Grund darin, dass in diesem Falle as Chlorophyll mit Xanthin gemengt ist.

Die gleichzeitige Einwirkung des Lichtes und der Luft if das Chlorophyll wird übrigens wie schon Frémy (dies. ourn. **87**, 319) gezeigt hat, durch die Gegenwart von Ban begünstigt, durch Säuren dagegen erschwert; mehr derlben (die Mineralsäuren) verändern es bekanntlich gänzch. Bei dieser Erscheinung wird Sauerstoff absorbirt und ohlensäure ausgeschieden.

Es ist bekannt, dass Payen aus der Cuticula der lätter mehrere fettartige Substanzen ausgezogen hat. Die erf. haben gefunden, dass die Oberfläche der jungen Blätter benso der Blätter der Blumen) mit einer schützenden fettrtigen Materie überzogen ist, welche sich vermindert, je üher die Periode des Gelbwerdens oder des Färbens der lätter herantritt.

Als die Verf. grüne Blätter durch Eintauchen in reinen er noch besser in ammoniakalischen Aether von der zrflächlichen Fettschicht befreiten und dann der Luft aus-) en, nahmen sie ziemlich rasch die Farbe abgestorbener ter an. Das Ammoniak begünstigt ebenso wie die ann Alkalien die Umwandlung der Substanz A, welche zersetzenden Wirkung der physikalisch-chemischen ntien nicht widerstehen kann, einmal weil sie nicht geend durch die fettartige Firnissschicht geschützt ist, n aber ohne Zweifel auch, weil das Leben der Zellen ch den Aether alterirt wird. Der Sauerstoff der Luft d dabei zu Kohlensäure. Die Blüthen erleiden dieselben eränderungen.

Die meisten weissgestreiften Blätter färben sich nach r Einwirkung des ammoniakalischen Aethers braun, nur hr selten bleiben welche weiss (*Acer Negundo*) in Folge r ausnahmsweisen Abwesenheit der Substanz A.

Die Blätter mehrerer Pflanzen (*Malus* etc.) färben sich gen das Ende des Sommers gelb, dann roth, aber nieals zuerst roth und dann gelb. Die gelbgewordenen Blätter rden nach Behandlung mit ammoniakalischem Aether d nachherigem Auslegen an die Luft roth, indem sie

Sauerstoff absorbiren. Schweflige Säure und andere desoxydirende Mittel färben die rothgewordenen Blätter wieder gelb. Die gelben und insbesondere die rothen Blätter enthalten übrigens mehr oher weniger von der braunen Substanz der abgestorbenen Blätter.

Die gelben Blätter, welche später die rothe Färbung annehmen, scheinen demnach in dem ersten Grad der Oxydation der rothen Blätter zu stehen. Bei einigen Pflanzen wie den Aprikosenbäumen (*Armeniaca*), den Pappeln (*Populus*) werden die Blätter übrigens nur gelb, niemals roth; die Oxydation schreitet also bei diesen nicht so weit fort. Ebenso verhält es sich mit den gelben Früchten von *Rubus Idaeus*, *Prunus*, *Ribes* etc. gegenüber den rothen Früchten, welche andere Varietäten derselben Species hervorbringen.

Die rothen Blätter enthalten gewöhnlich noch gelbe Substanz unter der rothen, welche ihre Oberfläche färbt, und man kann die gelbe Substanz durch Aether ausziehen und alsdann durch den doppelten Einfluss von Ammoniak und Luft in die rothe überführen.

Das Cyanin in den Blättern von *Pelargonium zonale* und anderer Pflanzen färbt manche Blätter roth; eine andere Substanz, welche sich durch ihre Nichtfärbung im zerstreuten Licht auszeichnet, färbt die Berberisblätter roth. Aether entzieht den Nussblättern (*Iuglans*) eine farblose Substanz, welche unter den Einflüssen des Ammoniaks und der Luft eine schön violete Farbe annimmt. Diese Substanz wird während der herbstlichen Färbung zerstört; sie findet sich noch nicht in den Blättern während des Frühlings.

Lässt man Eisenchlorür in ätherischer Lösung auf grüne, weisse, gelbe, rothe oder braune Blätter wirken, so werden diese mehr oder weniger tief schwarz. Die ätherische Lösung zeigt auch die Gegenwart von Gerbsäuren in den sehr dunkelbraunen abgestorbenen Blättern an, welche nur noch Spuren dieser Stoffe enthalten. Die entfärbten Blätter von *Acer Negundo*, welche die Farbe der todten Blätter durch ammoniakalischen Aether nicht mehr annehmen, schwärzen sich mit dem eisenhaltigen Aether.

In den Blättern und im Allgemeinen in allen krautartigen Theilen findet sich Quercitrin. Mit demselben

kommt häufig Tannin, bisweilen Gallussäure vor, die beide mit den Eisensalzen eine braune Färbung geben. Neben dem Quercitrin oder auch bei dessen Abwesenheit findet man ferner das Quercetin und das Melin (Bolley, Stein). Diese Substanzen kommen in verschiedener Menge vor, das Quercitrin ist die verbreitetste, das Tannin kommt viel weniger vor, die Gallussäure ist selten.

---

3) Ueber die bei der Zersetzung der Ameisensäure frei werdende Wärme

veröffentlicht Berthelot (Compt. rend. t. **59**, p. 901) folgendes:

Zu der Zersetzung der Ameisensäure verwendete ich eine Kugel von 50 C.C. Inhalt, die sich in der Mitte eines mit Luft gefüllten Kolbens von 250 C.C. Gehalt befindet, mit demselben aber nicht weiter in Verbindung steht. Der Dampf der Ameisensäure gelangt durch ein gewundenes Rohr in die innere Kugel und wird daselbst in der Hitze von Platinschwamm zersetzt, indem der ganze Apparat in ein Oelbad taucht, dessen Temperatur durch ein Thermometer bestimmt werden kann, während ein zweites in die Mitte der inneren Kugel geht.

Die flüssigen und gasförmigen Producte werden aussen angesammelt.

Wenn alles in Ordnung ist, und die Temperatur des Oelbades constant, z. B. auf 267° bleibt, so differirt die des inneren Kolbens nur wenig von jener, höchstens um 2 oder 3°.

Lässt man nun den Dampf der Ameisensäure in den Apparat treten, so zersetzt sich ein Theil davon augenblicklich, die Temperatur steigt, und in weniger als einer halben Minute stehen beide Thermometer gleich. Bei weiterem Zutritt von Dampf steigt die Temperatur im Innern noch höher, bis sie nach ungefähr zwei Minuten ihr Maximum erreicht, dann wieder etwas sinkt und nun bis zu Ende der Destillation, die bei meinen Versuchen 10—15 Minuten dauerte, constant bleibt. Bei einer Temperatur des Bades von 261° betrug die Differenz 10°, bei 267° war sie 14° und trat noch schneller ein. Gleichzeitig wird so

viel Gas gebildet wie die Zersetzung der Hälfte der Ameisensäure fordert, und zwar besteht es von Anfang bis zu Ende der Operation aus gleichen Volumen Kohlensäure und Wasserstoff, zusammen das doppelte Volumen des zersetzten Dampfes gebend.

Die hierbei frei werdende Wärme muss beträchtlich geringer gefunden werden, als sie wirklich ist, indem theils durch Ausstrahlung, theils durch das Verdoppeln des Volumens des Dampfes bei der Zersetzung viel Wärme der Beobachtung entgeht.

Betreffs der diesem Versuche vorausgehenden (Compt. rend. t. **59**, p. 861) wie folgenden theoretischen Betrachtungen, muss, da dieselben mehr physikalischen Inhalts sind, auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

4) Ueber einige Chromsesquicyanidverbindungen.

Ueber die Zusammensetzung des von Böckmann zuerst dargestellten Doppelsalzes von Cyankalium mit Chromcyanid fehlten bis jetzt die analytischen Belege, dass es dem rothen Blutlaugensalz, mit dem es isomorph sein soll, analog constituirt sei. Daher hat Stridsberg auf Veranlassung Svanberg's die Analyse ausgeführt (Oefvers. af Akad. Förh. **20**, 461). Die Darstellung des Salzes geschah folgendermassen:

Zu einer warmen concentrirten Lösung von Cyankalium wurde überschüssiges Kaliumchromchlorid gesetzt und nach einiger Digestion die braune trübe Flüssigkeit filtrirt. Das schön rothe Filtrat setzte nach einigen Stunden safrangelbe Drusen nadelförmiger Krystalle ab, die man schleunigst trocknen musste, um sie vor Zersetzung zu behüten. Im äusseren Ansehen hatte das Salz der Form nach die grösste Aehnlichkeit mit dem Kaliumeisencyanid und in der Zusammensetzung ebenfalls. Denn es war wasserfrei und enthielt die Metalle Kalium und Chrom im Aequivalentverhältniss von 3 : 2; ihm gebührt also die Formel $3KCy + ЄrCy_3$. Es löst sich leicht und ohne Rückstand in Wasser zu einer gelben etwas ins Rothe ziehenden Flüssigkeit.

Wenn man Kaliumeisencyanür nebst Salmiak zu einem

neutralen Chomoxydsalz hinzusetzt, so entsteht eine gallertartige Fällung, die sich sehr leicht oxydirt. Dieser Niederschlag enthält Eisen und Chrom im Aequivalentverhältniss von 2 : 3 und Eisen und Cyan im Verhältniss von 4 : 15. Daraus ergiebt sich für die wasserfreie Verbindung die Formel $2FeCy_3 + 3CrCy_3$.

5) Ueber ein neues Bromderivat des Camphers.

Bei der Untersuchung des Laurent'schen Camphorbromids, $C_{10}H_{16}OBr_2$, fand W. H. Perkin (Journ. of the chem. soc. Ser. 2. vol. 3, p. 92), dass dieser Körper sich beim Erhitzen auf dem Sandbad zersetzte, indem sich Bromwasserstoffsäure und ein öliger Körper bildete, welcher nach mehrstündigem Stehen erstarrte. Da nach Gerhardt in diesem Falle nur Brom und Campher erhalten werden sollte, wurde der Gegenstand weiter untersucht. Zu diesem Zwecke wurde eine grössere Menge des Oels dargestellt, zur Entfernung der Bromwasserstoffsäure mit heisser verdünnter Kalilösung gewaschen, und in eine Retorte gebracht, in welcher sich ein Thermometer befand. Beim Erhitzen entwich zuerst etwas Bromwasserstoffsäure, das dann übergehende Destillat wurde gesammelt, bis die Temperatur 60° über dem Siedepunkt des Camphers betrug und alsdann ein anderes Gefäss für den letzten Theil des Destillats vorgelegt, der beim Erkalten fest wurde. Etwas ölige Substanz wurde daraus durch Pressen zwischen Fliesspapier entfernt und die Substanz selbst durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{15}BrO$.

		Berechnet.	Gefunden.		
C_{10}	120	51,948	52,00	52,03	—
H_{15}	15	6,493	6,61	6,68	—
Br	80	34,632	—	—	34,57
O	16	6,927	—	—	—
		100,000			

Die Zersetzung des Campherbromids lässt sich also ganz einfach durch die Gleichung ausdrücken:

$$C_{10}H_{16}OBr_2 = C_{10}H_{15}BrO + HBr.$$

Der Bromcampher krystallisirt in durchscheinenden,

dem schwefelsauren Natron sehr ähnlichen Prismen, welche sehr spröde sind, stärker nach Terpentin schmecken als Campher und wie dieser riechen. Bromcampher löst sich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 76—77° und wird bei 74° fest, wenn er umgerührt wird, bleibt er aber sich selbst überlassen, so kann er bis zu 54° herab flüssig bleiben. Er siedet bei 274° jedoch nicht ohne theilweise Zersetzung.

Mit alkoholischer Ammoniaklösung in einer zugeschmolzenen Röhre auf 180° erhitzt, zersetzte sich ein kleiner Theil, indem sich neben Bromammonium eine eigenthümliche Base bildete, die aber wegen der geringen Menge nicht näher untersucht werden konnte.

Mit Brom bildet der Bromcampher unter Wärmefreiwerden eine krystallinische Masse, wahrscheinlich Bromcampherdibromid, $C_{10}H_{15}BrOBr_2$. Diese zersetzte sich beim Erhitzen unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure, der Rückstand erstarrt beim Erkalten und stellt wahrscheinlich den Dibromcampher, $C_{10}H_{14}Br_2O$, dar.

---

6) Ueber die Wirkung von Schwefelammonium auf frisch gefälltes Schwefelkupfer

theilt C. L. Bloxam (Journ. of the chem. soc. Ser. 2. vol. 3, p. 94) folgendes mit. Frisch bereitetes gut ausgewaschenes Schwefelkupfer, aus Kupfervitriol und Schwefelwasserstoff bereitet, wurde mit farblosem, frischen Schwefelammonium in einer Flasche einige Minuten zum Sieden erhitzt, wobei sich eine beträchtliche Menge Schwefelkupfer löst. Eine mit Schwefel gesättigte Lösung von Schwefelammonium löste ebenfalls eine beträchtliche Menge Schwefelkupfer, und Salzsäure schied aus dieser Flüssigkeit einen orangefarbenen, dem Schwefelantimon sehr ähnlichen Niederschlag ab.

Aus der Lösung von Schwefelkupfer in Schwefelammonium schieden sich nach einiger Zeit in wohlverschlossenem Gefäss schöne scharlachrothe Büschel von Nadeln ab, welche der Chromsäure ähnlich, nur viel glänzender waren. Durch das Waschen zersetzten sich diese Krystalle, indem das Waschwasser stets gelb gefärbt ablief, und beim Kochen

einen grünen Niederschlag von Schwefelkupfer gab. Rasch über Vitriolöl getrocknet nahmen die Krystalle eine kupferrothe Farbe an und hielten sich fast unverändert, während sie feucht sich unter Entwickelung von Ammoniak zersetzten und schwarz wurden.

Beim Erhitzen gaben die getrockneten Krystalle neben einer Spur Wasser viel Schwefelammonium und einen schwarzen Rückstand, aus dem bei weiterem Erhitzen viel Schwefel entwich. Mit Wasser erwärmt lösten sie sich mit Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes. Die gelbe Lösung wurde durch längeres Stehen dunkelgrün und trübe und gab mit Salzsäure einen schwarzen Niederschlag. Salzsäure wirkte in der Kälte nicht auf die Krystalle, beim Erhitzen aber schied sich unter Schwefelwasserstoffentwickelung ein schwarzer Körper, keineswegs aber Schwefel ab. Salpetersäure oxydirte sie, aber nur in der Hitze unter Abscheidung von Schwefel. Ihre Zusammensetzung, auf die Formel $Cu_2NH_4S_7$ berechnet, ergiebt sich zu

	Berechnet.	Gefunden.	
Cu	32,81	32,65	32,11
S	57,88	58,07	59,07
NH_4	9,31	9,07	8,82 (Differenz)

Die zwei wahrscheinlichsten rationellen Formeln für den Körper sind $2CuS_3, NH_4S$ und $2CuS, NH_4S_5$. Obgleich für die letztere die Bildungsweise des Salzes spricht, muss doch die erstere vorgezogen werden, weil sich weder beim Behandeln mit Salzsäure Schwefel abscheidet, noch kalte concentrirte Salpetersäure darauf einwirkt, auch die Einwirkung der Hitze auf die Krystalle eine solche Annahme nicht erlaubt.

In den Lehrbüchern der qualitativen Analyse wird häufig Schwefelkalium statt des Schwefelammoniums zum Lösen des Schwefelwasserstoffniederschlags bei Gegenwart von Kupfer empfohlen. Dagegen hat der Verf. gefunden, dass kleine Quantitäten Kupfer oft sehr leicht in der Lösung in Schwefelammonium nachgewiesen werden konnten, in Fällen wo sie neben der grossen Menge von basischen Sulfiden (z. B. von Blei und Wismuth), welche zurück-

bleiben, übersehen worden wären. Auf die Nachweisung des Arsens, Zinns und Antimons hat diess keinen Einfluss.

7) Ueber die Bildung der Anilide.

Bei Gelegenheit mehrerer Versuche, das Diphenylamin,

$$N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5,\\H\end{matrix}\right.$$

darzustellen, fand Lauth (Bullet. de la soc. chim. mars 1865. p. 164) zwar nicht diesen Körper, dafür bildete sich aber beim Zusammenbringen gleicher Aequivalente von Anilin und essigsaurem Phenyl bei gewöhnlicher Temperatur wie auch bei 250° nach einigen Stunden Phenylsäure und Acetanilid:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N.$$

Durch Destillation oder besser durch ein Alkali wird die Phenylsäure vom Acetanilid getrennt, welches schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus wässriger Lösung rein weiss zurückbleibt.

8) Betreffs der Wirkung von Natrium auf Kohlensäureäther

macht H. Gal (Bullet. d. l. soc. chim. mars 1865, p. 162) aufmerksam, dass man bei Befolgung der gewöhnlichen Vorschrift zur Bereitung des Aethers, Natrium auf Oxaläther so lange wirken zu lassen, als sich noch Gas entwickelt, keinen Kohlensäureäther erhalten würde, indem dieser selbst von dem Metall weiter zersetzt wird.

Unterbricht man die Wirkung zu einer gewissen Zeit, so findet man eine ziemliche Menge einer bei 79° siedenden Flüssigkeit, die ihrerseits ebenfalls von Natrium unter Wasserstoffentwicklung zerlegt wird, in Wasser löslich ist und zufolge der Analyse die Formel des Alkohols hat. Eine Gleichung zur Erklärung des Vorganges konnte noch nicht gefunden werden.

XLIII.
Mittheilungen

von

C. F. Schönbein.

I.
Ueber das Verhalten des Ozons und Wasserstoffsuperoxyds zum Cyanin.

Vor einigen Jahren wurde in der Farbenfabrik des Herrn Müller von Basel ein prachtvoll blauer Farbstoff zum Behufe der Seidenfärberei im Grossen dargestellt, welcher unter dem Namen „Cyanin" in Handel gelangte, seiner geringen Haltbarkeit wegen jedoch bald ausser Gebrauch kam. Man erhielt denselben aus einer Verbindung des Leucolins ($C_{18}H_7N$) oder Lepidins ($C_{20}H_9N$) oder auch beider Basen mit Jodamyl durch Behandlung mit kaustischer Natronlauge, und die Herren Dr. Nadler und Merz in Zürich, welche das reine (krystallisirte) Müller'sche Blau einer Analyse unterwarfen, gaben ihm die empirische Formel $C_{56}H_{33}N_2J$.

Charakteristisch für den Farbstoff ist seine ausserordentliche Empfindlichkeit für die Säuren, durch welche dessen geistige Lösung augenblicklich entfärbt, durch Alkalien aber wieder gebläut wird, auf welches Verhalten ich weiter unten zurückkommen werde.

Auf den Wunsch des Herrn Dr. Martius stellte ich unlängst mit diesem Chemiker einige Versuche über die Einwirkung des Ozons auf das Cyanin an, aus welchen hervorging, dass letzteres rascher als irgend ein anderer bekannter Farbstoff durch das genannte oxydirende Agens gebleicht werde, wie daraus abzunehmen war, dass Streifen weissen Filtrirpapiers mittelst einer alkoholischen Lösung des Cyanins merklich stark gebläut, schon vollkommen farblos erschienen, nachdem sie nur wenige Secunden lang der Einwirkung einer mässig starken Ozonatmosphäre ausgesetzt gewesen waren, während z. B. durch Indigo oder Lakmustinctur eben so tief gefärbtes Papier unter den glei-

chen Umständen zu einer vollständigen Entbläuung eine viel längere Zeit erforderte.

Dass der durch elektrische Entladungungen ozonisirte Sauerstoff gleich dem bei der langsamen Verbrennung des Phosphors auftretenden Ozon auf das Cyanin einwirken werde, liess sich zwar mit Sicherheit voraussehen; doch habe ich mich mittelst einer kräftig wirkenden Rhumkorff'schen Vorrichtung durch den Augenschein von der Gleichheit dieser Einwirkung überzeugen wollen. Wurde ein mit Cyaninlösung gebläuter und mit Wasser benetzter (um die Entzündung zu verhüten) Papierstreifen seiner Breite nach langsam zwischen den Entladungsspitzen des Inductionsapparats durchgeschoben, so entstand eine weisse Linie da, wo die überschlagenden Funken das gefärbte Papier getroffen hatten.

Diese vorläufigen Ergebnisse veranlassten mich, weitere Versuche über den gleichen Gegenstand anzustellen, welche zur Ermittelung von Thatsachen geführt haben, die nach meinem Dafürhalten ein allgemeines wissenschaftliches Interesse besitzen und überdiess demjenigen Chemiker, der das Müller'sche Blau einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen beabsichtigen sollte, in mehr als einer Hinsicht als Anhaltspunkte dienen können.

Die grosse Lückenhaftigkeit der nachstehenden Arbeit kann Niemand stärker fühlen, als ihr Urheber selbst; ich darf aber und will auch dieselbe mit dem Umstand entschuldigen, dass zur Anstellung so vieler Versuche mir nur wenige Grammen des merkwürdigen Farbstoffs zu Gebote standen, so dass ich glaube, diese so winzige Menge haushälterisch genug und nicht ohne allen Nutzen für die Wissenschaft verwendet zu haben.

Anstatt der gefärbten Papierstreifen wendete ich Wasser an, welches 5 p.C. concentrirter alkoholischer Cyaninlösung enthielt und deshalb auf das Tiefste gebläut war. Diese Flüssigkeit, welche ich der Kürze halber in der Folge mit dem Namen „Cyaninwasser" bezeichnen will, brauchte ich, um sie vollkommen zu entbläuen, nur wenige Secunden lang mit ozonisirtem Sauerstoff zu schütteln, falls nämlich die Menge des angewendeten Cyaninwassers nicht zu gross

und das Ozon reichlich genug vorhanden war. Wurde mit Letzterem die Flüssigkeit nicht länger behandelt, als diess ihre Entbläuung erheischte, so erschien sie schwach bräunlich gefärbt, um jedoch vollkommen klar und farblos durch das Filtrum zu gehen. Man würde sich nun stark irren, wollte man aus dieser Farblosigkeit schliessen, dass in der Flüssigkeit kein Cyanin mehr enthalten sei, wie diess die nachstehenden Angaben zeigen werden.

Ein glänzendes Thalliumstäbchen mit dem frisch gebleichten Cyaninwasser in Berührung gebracht, verursacht eine noch merklich starke Bläuung der Flüssigkeit; die gleiche Wirkung bringen einige Tropfen schwefliger Säure hervor, aber nur vorübergehend, indem die Färbung eben so schnell wieder verschwindet, als sie zum Vorschein gekommen; auch die wässrige Lösung der arsenigen Säure bläut das gebleichte Wasser, welche Färbung nur von kurzer Dauer ist; eben so bläuen vorübergehend die Schwefelwasserstoff-, Cyanwasserstoff- und Pyrogallussäure, während Ferrocyankalium, Jodwasserstoff und Jodkalium eine beständige Bläuung verursachen. Auch der Weingeist, Holzgeist, das Aldehyd, Bittermandelöl, Glycerin, Aceton und noch manche andere flüssige Materien organischer Art bläuen das gebleichte Wasser, falls sie ihm in gehöriger Menge beigemischt werden, wie diess ebenfalls die Alkalien thun. Ich bemerke noch, dass in allen Fällen, wo die hervorgerufene Bläuung eine andauernde ist, dieselbe durch Säuren, z. B. durch verdünnte SO_3 augenblicklich wieder aufgehoben wird, mit Ausnahme derjenigen, welche Jodwasserstoff und Jodkalium verursacht. Durch welches Mittel aber auch das gebleichte Cyaninwasser wieder gebläut werden mag, so färbt sich dasselbe nicht mehr so tief, als es vor seiner Behandlung mit Ozon gewesen, und ich darf hier die weitere Thatsache nicht unerwähnt lassen, dass die durch eine der genannten reducirenden Substanzen, z. B. durch HS hervorgerufene Bläuung beim Zufügen eines gelösten Alkalis noch tiefer gefärbt wird.

Diese Bläuungsfähigkeit ist jedoch keine andauernde Eigenschaft des gebleichten Wassers: sie verschwindet langsam in vollkommener Dunkelheit, rascher im zerstreuten —

und am schnellsten im unmittelbaren Sonnenlichte, wobei noch zu bemerken ist, dass die durch die oxydirbaren Materien HS, SO_2, AsO_3 u. s. w. bewerkstelligte Bläuung in eben demselben Grade schwächer wird, in welchem die Stärke dieser durch Alkalien hervorgerufenen Färbung abnimmt, so dass, wenn jene aufhören die Flüssigkeit zu bläuen, auch das Kali, Ammoniak u. s. w. eine solche Färbung nicht mehr verursachen.

Wird das bläuungsunfähig gewordene gebleichte Cyaninwasser der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt, so fängt es bald an, sich abermals zu bläuen, um schon nach einer halbstündigen Besonnung tief gefärbt zu erscheinen, gleichgiltig, ob die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung gestanden oder nicht, und ich will noch beifügen, dass die Anwesenheit kleiner Mengen freier Säuren oder Alkalien diese Lichtwirkung verhindert.

Der unter diesen Umständen auftretende Farbstoff ist im Wasser nicht gelöst, sondern nur äusserst fein mechanisch zertheilt, weshalb derselbe von einem doppelten Filtrum vollständig zurückgehalten wird und die Flüssigkeit nur licht kirschroth gefärbt, aber vollkommen klar abläuft, welche Färbung durch Säuren aufgehoben und durch Alkalien wieder hervorgerufen wird. Hat man das Sonnenlicht hinreichend lange auf das gebleichte Wasser einwirken lassen, so scheidet sich aus ihm kein weiterer Farbstoff aus, was daran bemerkt wird, dass die filtrirte Flüssigkeit bei fortgesetzter Besonnung ihre kirschrothe Färbung nicht mehr verändert. Kaum dürfte noch die Bemerkung nöthig sein, dass die freiwillige Bläuung des durch Ozon gebleichten Cyaninwassers auch im zerstreuten — obwohl viel langsamer als im unmittelbaren Sonnenlichte stattfindet, in der Dunkelheit aber durchaus nicht erfolgt, wie lange man auch unter diesen Umständen die Flüssigkeit sich selbst überlassen mag.

Was den besagten auf dem Filtrum zurückbleibenden Farbstoff betrifft, so löst sich derselbe ähnlich dem Cyanin in Weingeist mit tief und rein blauer Farbe auf, unterscheidet sich aber von Letzterem schon wesentlich dadurch, dass seine alkoholische Lösung durch Säuren nicht entbläut

wird. Weiter unten werden wir in einem eigenen Abschnitte noch einige weitere Eigenschaften dieses durch Licht erzeugten Farbstoffes kennen lernen und es sei hier nur noch so viel über ihn bemerkt, dass er, wenn im Wasser zertheilt und der weiteren Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, auch bei Ausschluss des Sauerstoffes sich in einen andern Farbstoff umwandelt, welcher im Wasser mit kirschrother Farbe sich löst, durch Säuren entfärbt und durch Alkalien wieder geröthet wird.

Behandelt man das Cyaninwasser länger als zu seiner Entbläuung nöthig ist mit ozonisirtem Sauerstoff, so verschwindet schnell die anfänglich eintretende bräunliche Trübung wieder und zeigt die völlig farblos und klar gewordene Flüssigkeit nicht mehr die Eigenschaft durch reducirende und alkalische Substanzen sich bläuen zu lassen, wohl aber noch die Fähigkeit, unter dem Einflusse des Lichtes sich ziemlich tief blau zu färben und den vorhin besprochenen Farbstoff zu erzeugen.

Die erwähnten Ergebnisse lassen sich bequem auch mit cyaninhaltigen Papierstreifen erhalten; denn lässt man dieselben in ozonisirter Luft nicht länger verweilen, als eben zu ihrer Entbläuung nöthig ist, so zeigen sie noch ein bräunliches Aussehen und führt man sie in diesem Zustande in Ammoniak-, HO- oder SO_2-Gas ein, so bläuen sich dieselben sofort noch deutlichst, um jedoch in letzterem Gas ihre Färbung rasch wieder zu verlieren. Auch wird so gebleichtes Papier da gebläut, wo man es mit einem Thalliumstäbchen stark berührt oder mit einem Tropfen Bittermandelöl benetzt, und kaum brauche ich beizufügen, dass das fragliche Papier dieses Bläuungsvermögen im Licht schneller als in der Dunkelkeit verliert und auch dadurch einbüsst, dass man es länger in der Ozonatmosphäre verweilen lässt, als diess seine Entbläuung erfordert. Immer besitzt aber ein solcher Streifen noch die Eigenschaft, im unmittelbaren Sonnenlichte rasch, im zerstreuten langsamer sich zu bläuen. Schliesslich ist noch zu bemerken, dass das mit Ozon behandelte Cyaninwasser, wenn mit SO_3 schwach angesäuert, den Jodkaliumkleister tief bläut, mit Pyrogallussäure sich bräunt und die ungesäuerte Flüssigkeit durch einige Tropfen

Kali- und Sublimatlösung weisslich getrübt wird, welche Reactionen auf das Vorhandensein kleiner Mengen salpetrigsauren Ammoniaks hindeuten. Gegen mein Erwarten liess sich in dem gebleichten Cyaninwasser kein Jod nachweisen. Es fragt sich nun, wie es komme, dass das Cyaninwasser durch die anfängliche Einwirkung des Ozons entbläut und doch noch unzerstörten Farbstoff enthalten könne. Obwohl eine völlig genügende Beantwortung dieser Frage dermalen noch nicht möglich ist, so will ich doch auf einige Punkte aufmerksam machen, welche zum richtigen Verständniss dieser räthselhaft erscheinenden Thatsache führen dürften. Nach meinen früheren Versuchen sind das Thallium, die schweflige-, arsenige-, Schwefelwasserstoff-, Cyanwasserstoff-, Jodwasserstoff-, Pyrogallussäure, das Jodkalium, Ferrocyankalium u. s. w. Materien, welche nicht nur den freien, — sondern auch gebundenen ozonisirten Sauerstoff gierigst aufnehmen, um sich zu TlO_3,SO_3,AsO_5 u. s. w. zu oxydiren. Da es nun wieder die gleichen Materien sind, welche das durch Ozon frisch gebleichte Cyaninwasser zu bläuen vermögen, so kann man kaum anders als annehmen, dass in dieser Flüssigkeit eine aus Cyanin und Ozon bestehende farblose Verbindung enthalten sei, wieder zersetzbar durch die ozongierigen Materien, welche, indem sie sich mit dem ozonisirten Sauerstoff der fraglichen Verbindung vereinigen, den gebundenen Farbstoff unverändert in Freiheit setzen.

Die weitere Thatsache, dass die durch die ozongierigen Substanzen hervorgerufene Bläuung in einer Anzahl von Fällen wieder verschwindet, beruht ohne Zweifel auf der Eigenschaft des Cyanins, durch freie Säuren entbläut zu werden; wenn daher die durch SO_2,AsO_3 u. s. w. anfänglich verursachte Färbung wieder verschwindet, so ist eine solche Wirkung der unter diesen Umständen gebildeten Schwefelsäure, Arsensäure u. s. w. zuzuschreiben.

Dass auch die Alkalien das frisch gebleichte Cyaninwasser wieder zu bläuen vermögen, muss zu der Vermuthung führen, dass bei der anfänglichen Einwirkung des Ozons auf den Farbstoff irgend eine Säure erzeugt werde, welche unmittelbar nach ihrer Bildung mit einem Theile des vorhandenen Cyanins zu einer farblosen Verbindung zusammen-

trete. Die Thatsache, dass das durch Ozon frisch gebleichte Cyaninwasser bei Anwendung ozongieriger und alkalischer Substanzen sich merklich tiefer bläut, als diess geschieht, wenn nur die Einen und nicht auch die Anderen der Flüssigkeit zugefügt werden, scheint mir ausser Zweifel zu stellen, dass in dem gebleichten Wasser zwei verschiedene farblose Cyaninverbindungen enthalten seien, von welchen die Eine nur durch ozongierige, die Andere nur durch alkalische Materien zerlegt und daraus der Farbstoff abgeschieden werden kann. Da aber auch selbst bei Anwendung beider Arten von Bläuungsmitteln das gebleichte Wasser nicht mehr die Tiefe seiner ursprünglichen Färbung erlangt, so wird hieraus wahrscheinlich, dass durch das Ozon gleich anfänglich ein Theil des Cyanins zerstört und in Folge hiervon eine Säure gebildet werde, welche einen andern Theil des vorhandenen Farbstoffes entbläut. Es ist übrigens nicht unmöglich, für mich sogar wahrscheinlich, dass im ersten Augenblick des Zusammentreffens des Cyanins mit dem Ozon nur das Cyaninozonid gebildet werde, dass aber das Ozon eines Theiles dieser Verbindung sofort auf die Elemente eines Theiles des mit ihm (dem Ozon) vergesellschafteten Farbstoffes wirklich oxydirend und daher zerstörend einwirke unter Bildung einer sauren Substanz, welche mit dem unverändert gebliebenen Theile des Pigmentes die farblose und allein durch Alkalien zersetzbare Verbindung eingeht. Nach dieser Ansicht würde somit das ozonhaltige Cyanin, welches wir in dem frisch gebleichten Wasser antreffen, nur noch ein Rest des anfänglich gebildeten Cyaninozonides sein und liesse sich auch begreifen weshalb die besagte Flüssigkeit selbst bei Anwendung reducirender und alkalischer Substanzen nicht mehr so tief gebläut wird, als sie es vor ihrer Behandlung mit Ozon gewesen.

Die Annahme, dass thätiger Sauerstoff als solcher mit einer so leicht oxydirbaren Materie wie das Cyanin ist, vergesellschaftet sein könne, muss auffallend genug erscheinen; wir kennen indessen bereits einige derartige Verbindungen, wie z. B. das sogenannte ozonisirte Terpentinöl, in welchem der thätige Sauerstoff als Antozon vor-

handen ist, wie auch das gebläute Guajak als eine Verbindung des Harzes mit Ozon als solchem angesehen werden muss. Und zwar berechtiget zu dieser Annahme die Thatsache, dass die so gebundenen Sauerstoffmodificationen sich wieder abtrennen und auf andere Materien übertragen lassen. So giebt z. B. das ozonisirte Terpentinöl den mit ihm vergesellschafteten antozonigen Sauerstoff bereitwilligst an SO_2 ab, um dieselbe zu Schwefelsäure zu oxydiren oder an die Basis der gelösten Eisenoxydulsalze, um sie in Eisenoxyd zu verwandeln. Was das blaue ozonhaltige Guajakharz betrifft, so wird es nach meinen Versuchen schon in festem Zustand und noch leichter, wenn in Weingeist gelöst, durch Schwefelwasserstoff u. s. w. augenblicklich entbläut, welche Entfärbung auf einer Ozonentziehung beruht; die geistige Lösung des ozonosirten Guajaks entfärbt sich aber auch freiwillig langsam in der Dunkelheit, etwas rascher im zerstreuten und am schnellsten im unmittelbaren Sonnenlichte. Diese spontane Entbläuung beruht ebenfalls auf einer Ozonentziehung, d. h. wirklich oxydirenden Wirkung, welche das mit dem Guajak verbundene Ozon langsamer oder rascher, je nach der Stärke der Beleuchtung auf die oxydirbaren Bestandtheile des Harzes hervorbringt, um letzteres so zu verändern, dass es mit weiterm Ozon keine blaue Verbindung mehr einzugehen vermag. Das von mir vermuthete Cyaninozonid wäre somit vergleichbar dem ozonisirten Guajak, zwischen welchen jedoch der bemerkenswerthe Gegensatz bestünde, dass in dem einen Fall durch die Vergesellschaftung des Ozons mit einer blauen Materie eine farblose Verbindung entstünde, während im andern Falle das gleiche Ozon mit einer farblosen Substanz eine blaue Verbindung erzeugte, was, wie man leicht einsieht, zur nothwendigen Folge haben müsste, dass die eine Verbindung durch Ozonentziehung gebläut, die Andere entbläut würde.

Die oben erwähnte Thatsache, dass die beiden in dem durch Ozon frisch gebleichten Cyaninwasser enthaltenen farblosen Cyaninverbindungen mit einander verschwinden und zwar um so rascher, je stärker die Flüssigkeit beleuchtet ist, giebt der Vermuthung Raum, dass sie selbst verändernd auf einander einwirken, um eine neue farblose

Materie zu erzeugen, welche in der Dunkelheit unveränderlich ist, unter dem Einflusse des Lichts aber in einen blauen von Cyanin verschiedenen Farbstoff sich umsetzt, der seinerseits wieder bei fortdauernder Lichteinwirkung in ein rothes Pigment übergeführt wird.

Da mich Herr Martius hoffen liess, er werde demnächst die Einwirkung des Ozons auf das Müller'sche Blau zum Gegenstand einer einlässigen Untersuchung machen, so dürfen wir erwarten, dass er uns über den nächsten Grund der erwähnten so ungewöhnlichen Erscheinungen, wie überhaupt über die mannigfaltigen Vorgänge, welche bei der Wechselwirkung dieser beiden Materien stattfinden, bald ins Klare setzen werde, eine Arbeit aber, die, wie ich fürchte, eine eben so umfangreiche als schwierige sein dürfte.

Wenn voranstehenden Angaben gemäss das freie Cyanin sehr rasch durch das Ozon zerstört wird, so ist diess keineswegs mit dem an kräftige Säuren gebundenen Farbstoff der Fall, dessen vollständige Zerstörung in diesem Zustande verhältnissmässig ziemlich langsam erfolgt, wie daraus abzunehmen ist, dass ein erst durch Cyaninlösung gebläuter und durch Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure wieder entfärbter Papierstreifen einige Stunden lang der Einwirkung einer Ozonatmosphäre ausgesetzt werden muss, damit er sich durch Alkalien nicht mehr bläue, während erwähntermassen ein blos gebläuter Cyaninstreifen unter den gleichen Umständen in viel kürzerer Zeit so vollständig ausgebleicht ist, dass er sich durch die erwähnten Mittel nicht mehr bläuen lässt.

Trotz der Anwesenheit einer Säure wirkt aber das Ozon doch auf einen Theil des Cyanins unverweilt ein, wie man diess aus nachstehenden Angaben ersehen kann. Wird ein farbloses Gemisch von 2 Raumtheilen Wasser, durch ein Tausendtel SO_3 angesäuert, und einem Raumtheil concentrirter alkoholischer Cyaninlösung mit stark ozonisirter Luft zusammen geschüttelt, so trübt sich dasselbe sehr stark in Folge der Ausscheidung einer braunen, dem Kermes ähnlichen Materie, welche durch Filtration von der übrigen Flüssigkeit sich trennen und mit Wasser auswaschen lässt. Auf diese Weise von anhaftenden Beimengungen be-

freit, besitzt der braune Körper die Eigenschaft, durch alle die oben erwähnten reducirenden und alkalischen Substanzen gebläut zu werden, welche Färbung durch Säuren augenblicklich wieder zum Verschwinden gebracht wird, was sehr wahrscheinlich macht, dass der bläuende Farbstoff Cyanin sei. Diese Bläuungsfähigkeit der braunen Materie ist jedoch ebenfalls nicht andauernd, sondern verschwindet rasch im unmittelbaren Sonnenlicht, weniger schnell im zerstreuten und noch langsamer in der Dunkelheit. Im Wasser vertheilt und mit Ozon behandelt verschwindet sie sofort und die hierbei erhaltene farblose Flüssigkeit wird weder durch reducirende noch alkalische Substanzen gebläut. Die gleiche braune Materie löst sich leicht in wässrigem HS oder HO_2 mit Farblosigkeit auf, eine Flüssigkeit liefernd, welche durch Alkalien gebläut wird, um durch Säuren wieder entfärbt zu werden. Alle diese Reactionen lassen vermuthen, dass der braune Körper eine Verbindung von ozon- und säurehaltigem Cyanin sei oder dieselbe doch enthalte.

Was die von ihm abfiltrirte Flüssigkeit betrifft, so wird auch sie durch Alkalien noch auf das Tiefste gebläut und muss dieselbe längere Zeit mit Ozon behandelt werden, damit sie diese Eigenschaft verliere.

Aehnlich dem freien — wirkt auch der gebundene ozonisirte Sauerstoff, wie er z. B. in dem Bleisuperoxyd enthalten ist, bleichend auf das Cyaninwasser ein und da in dieser Hinsicht das Verhalten des genannten Superoxydes ein eigenthümliches Interesse gewährt, so dürften einige nähere Angaben darüber hier wohl am Orte sein. Ein beinahe bis zur Undurchsichtigkeit gebläutes Gemisch von hundert Grammen Wasser und fünf Grammen concentrirter Cyaninauflösung mit einem Gramm Bleisuperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft zusammen geschüttelt, wird schon in wenigen Minuten und bei Anwendung einer etwas grösseren Menge von PbO_2 beinahe augenblicklich gänzlich entbläut sein, so dass die durch das Filtrum gehende Flüssigkeit vollkommen farblos erscheint. Ueberzieht man die innere Wandung eines Filtrums mit einer nur dünnen Hülle in Wasser zertheilten Bleisuperoxydes, so läuft das

aufgegossene Cyaninwasser ohne weiteres Schütteln sofort farblos ab, weshalb man auf diese Weise grosse Mengen der gefärbten Flüssigkeit bequem entbläuen kann.

Alle die oben erwähnten reducirenden und alkalischen Materien, welche das durch Ozon frisch gebleichte Cyaninwasser wieder bläuen, bringen die gleiche Wirkung auch auf das durch Bleisuperoxyd entfärbte Wasser hervor und zwar ebenfalls wieder so, dass die durch die reducirenden Substanzen bewirkte Bläuung beim Zufügen von Alkalien noch um ein Merkliches tiefer wird. Aber auch diese Bläuungsfähigkeit ist von keiner Dauer; sie verschwindet langsam in der Dunkelheit, rascher im zerstreuten und am schnellsten im unmittelbaren Sonnenlichte, mit welcher Veränderung eine gelbliche Trübung der Flüssigkeit Hand in Hand geht, die daher in der Sonne sofort, weniger schnell im zerstreuten Licht und am langsamsten in der Dunkelheit eintritt, welche Trübung jedoch wieder verschwindet und zwar um so schneller, je stärker die Flüssigkeit beleuchtet ist. Lässt man das wieder klar und farblos gewordene Wasser noch länger der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt, so fängt es bald an, sich wieder zu bläuen in Folge der Ausscheidung eines Farbstoffes, welcher nicht durch ein doppeltes Filtrum geht, in Weingeist löslich ist, nicht durch Säuren entbläut wird, kurz so sich verhält, wie das unter der Mitwirkung des Lichtes in dem durch Ozon gebleichten Cyaninwasser entstehende blaue Pigment, aus welchen Thatsachen erhellt, dass das Bleisuperoxyd gleich dem Ozon auf das Cyanin einwirkt.

Ganz anders als PbO_2 oder die Ozonide überhaupt verhalten sich diejenigen Oxyde, welche ich Antozonide nenne, z. B. die Superoxyde des Wasserstoffes, Bariums, Strontiums, Kaliums und Natriums, die bekanntlich auf die Ozonide: Bleisuperoxyd, Uebermangansäure u. s. w. reducirend einwirken, indem jene selbst einen Theil ihres Sauerstoffgehaltes (ihr ⊕) verlieren. Besagte Antozonide bringen nämlich keine merkliche Wirkung auf das Cyanin hervor, wie schon daraus erhellt, dass das Wasserstoffsuperoxyd die Färbung des Cyaninwassers unverändert lässt.

Es ist von mir zu seiner Zeit gezeigt worden, dass das zweite Sauerstoffäquivalent des genannten Superoxydes unter der Mitwirkung gelöster Eisenoxydulsalze die oxydirende Wirksamkeit des freien Ozons oder der Ozonide erlange, woher es kommt, dass Wasser, welches nur Spuren von HO_2 enthält und auf den Jodkaliumkleister nicht mehr einwirkt, letztern beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung augenblicklich noch auf das Tiefste bläut und ein solches HO_2-haltige und mittelst Indigtinctur noch deutlichst gebläutes Wasser bei Zusatz kleiner Mengen der genannten Eisensalzlösung ziemlich rasch entfärbt wird, weshalb auch der Jodkaliumkleister und die Indigolösung in Verbindung mit einem Eisenoxydulsalz so überaus empfindliche Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxyd sind.

Diese Thatsachen liessen mich vermuthen, dass unter Mitwirkung eines solchen Salzes HO_2 gleich dem Ozon oder Bleisuperoxyd auf das Cyanin einwirken werde und die Ergebnisse meiner darüber angestellten Versuche haben die Richtigkeit dieser Vermuthung ausser Zweifel gestellt. HO_2-haltiges und durch Cyaninlösung tief gebläuetes Wasser entfärbt sich beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung augenblicklich, welche farblose Flüssigkeit in jeder Beziehung wie das durch Ozon oder Bleisuperoxyd frisch gebleichte Cyaninwasser sich verhält: sie wird durch ozongierige und alkalische Substanzen wieder gebläut, verliert diese Eigenschaft rasch im Sonnenlichte, um darin später sich wieder zu bläuen u. s. w.

Durch dieses Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds einerseits und die ausserordentliche Färbekraft des Cyanins andererseits wird dieser Farbstoff zum empfindlichsten Reagens auf HO_2, welches wir bis jetzt kennen gelernt haben. Was die Stärke des Färbevermögens des Cyanins betrifft, so zeigt nach meinen Versuchen ein Liter Wasser, welches nur ein Zehnmilliontel unseres Farbstoffes enthält, einen noch so merklichen Stich ins Violete, dass das Verschwinden dieser Färbung vom Auge deutlichst wahrgenommen wird. Vermischt man durch Cyaninlösung noch merklich tief gebläutes Wasser mit einigen Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung, so verschwindet die Färbung vollkommen und

ziemlich rasch, wenn in ihm auch nur winzigste Spuren von HO_2 enthalten waren und kaum brauche ich ausdrücklich zu bemerken, dass die besagte Eisensalzlösung für sich allein keine entbläuende Wirkung auf das Cyaninwasser hervorbringt, was nur dann geschieht, wenn dieselbe noch freie Säure enthält und sollten diess auch nur Spuren sein, welcher Umstand daher wohl zu beachten ist, wenn das Cyanin als Reagens auf HO_2 dienen soll. Mittelst Titrirens bereitete ich mir ein Wasser, welches nur ein Viermilliontel Wasserstoffsuperoxyd enthielt und wurde diese Flüssigkeit für das Auge noch deutlichst gebläut, so verschwand beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung die Färbung wenn nicht augenblicklich doch noch ziemlich rasch und vollständig. Und, um noch an einem andern Beispiele die ausserordentliche Empfindlichkeit unseres Reagens auf HO_2 zu zeigen, sei bemerkt, dass reinstes Wasser nur wenige Augenblicke mit amalgamirten Zinkspähnen und atmosphärischer Luft zusammengeschüttelt, schon so viel Wassersoffsuperoxyd enthält, um mit Hülfe des Cyanins und der Eisenvitriollösung nachgewiesen werden zu können. Dass aber Wasser, welches in der angegebenen Weise auf so geringe Mengen von HO_2 geprüft werden soll, auch nicht die kleinsten Spuren irgend einer freien Säure, nicht einmal von Kohlensäure enthalten darf, versteht sich von selbst, weil dieselben für sich allein schon einiges Cyanin entbläuen würden, wie diess die weiter unten folgenden Angaben deutlich genug zeigen werden.

II.

Ueber das Verhalten des gewöhnlichen Sauerstoffs zum Cyanin.

Wie bereits erwähnt worden, kam in der Färberei das Cyanin bald ausser Gebrauch, weil die damit gefärbte Seide ungewöhnlich rasch erblasste und natürlich mehr aus wissenschaftlichen als technischen Gründen musste es mich interessiren, die nächste Ursache dieses schnellen Erbleichens genauer kennen zu lernen, worüber meine Versuche Fol-

gendes gezeigt haben. Werden zwei mittelst der gleichen Cyaninlösung tief gebläute Papierstreifen, deren einer vorher über Vitriolöl getrocknet, der andere dagegen stark mit Wasser benetzt worden, gleichzeitig der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt und zwar so, dass der erstere Streifen in einer mit vollkommen trockenem — der andere in einer mit wasserhaltigem Sauerstoffgas gefüllten Flasche sich befindet, so wird bei kräftiger Besonnung der benetzte Streifen schon im Laufe von 40 bis 50 Minuten ausgebleicht werden, während in diesem Zeitraum die Färbung des trockenen Streifens im wasserfreien Gase nicht um ein Merkliches sich vermindert und Tage erfordert werden, damit unter diesen Umständen die Färbung des Papiers gänzlich verschwinde. Gleich stark gebläute und mit Wasser benetzte Cyaninstreifen, in einer sauerstoffhaltigen Flasche aufgehangen, deren Boden mit Wasser bedeckt ist und die an einem vollkommen dunkeln Orte sich befindet, zeigen nach wochenlangem Stehen noch keine merkliche Verminderung der Stärke ihrer Färbung, aus welchen Thatsachen erhellt, dass beim Erbleichen der mit Cyanin gefärbten Zeuge ausser dem atmosphärischen Sauerstoff auch das Wasser und Licht eine einflussreiche Rolle spielen. Selbstverständlich verhält sich das durch Cyaninlösung gefärbte Wasser wie die feuchten mit der gleichen Flüssigkeit gebläuten Papierstreifen; es lassen sich jedoch am erstern Vorgänge und Erscheinungen wahrnehmen, welche man am Papier nicht beobachten kann, wie diess die nachstehenden Angaben sofort zeigen werden.

Ein Gemisch von hundert Grammen Wasser und fünf Grammen concentrirter Cyaninlösung in einer zweilitergrossen sauerstoffhaltigen Flasche unter kräftiger Besonnung lebhaft zusammen geschüttelt, wird schon nach drei bis vier Minuten vollkommen gebleicht sein und trotz eines noch vorhandenen schwachen Stiches ins Bläuliche völlig farblos durch das Filtrum gehen. Die so gebleichte Flüssigkeit bläut sich mit den reducirenden Materien: HS, SO_2, AsO_3 u. s. w. nicht mehr, wie auch die Alkalien diese Wirkung nur in einem äusserst schwachen Grade hervorbringen; unter dem Einflusse des unmittelbaren Sonnenlichtes färbt sie

sich aber ziemlich rasch blau, welche Färbung von einem Pigmente herrührt, das nicht durch das Filtrum geht, in Weingeist sich löst, durch Säuren nicht entbläut wird u. s. w., aus welchen Angaben hervorgeht, dass das durch besonnten Sauerstoff gebleichte Cyaninwasser im Lichte gerade so sich verhält, wie die gleiche durch Ozon oder Bleisuperoxyd entbläute Flüssigkeit, nachdem sie die Fähigkeit verloren hat, durch reducirende Substanzen u. s. w. gebläut zu werden.

Nach meinen früheren Versuchen bilden sich bei der langsamen Oxydation vieler unorganischen und organischen Materien in wasserhaltigem gewöhnlichen Sauerstoff nachweisbare Mengen Wasserstoffsuperoxyd, und auch bei der Einwirkung des beleuchteten Sauerstoffs auf das Cyaninwasser findet die Bildung dieses Antozonides statt. Schüttelt man ein Gemisch von hundert Grammen Wasser und fünf Grammen concentrirter Cyaninlösung im Sonnenlichte mit reinem oder atmosphärischem Sauerstoff so lange, aber nicht länger, zusammen, bis die Flüssigkeit farblos durch das Filtrum geht, so zeigt dieselbe folgende Reactionen. Etwa 30—40 Grammen des gebleichten Wassers erst mit einem Tropfen Bleiessig und dann mit ein wenig Jodkaliumkleister vermischt, färben sich beim Zufügen von Essigsäure noch deutlich blau; die gleiche Flüssigkeit mittelst Indigotinctur noch merklich gebläut, entfärbt sich bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung ziemlich rasch und natürlich besitzt das gebleichte Wasser auch das Vermögen, unter Mitwirkung der genannten Eisensalzlösung noch einige Cyaninlösung zu entbläuen. Diese und noch andere das Wasserstoffsuperoxyd kennzeichnenden Reactionen, welche das durch beleuchteten Sauerstoff gebleichte Cyaninwasser hervorbringt, lassen daher keinen Zweifel darüber walten, dass es HO_2 enthalte, das sich während der Bleichung der farbstoffhaltigen Flüssigkeit bilden muss.

Wie nun obigen Angaben zu Folge die kräftigeren Säuren das Cyanin gegen die Einwirkung des Ozons noch merklich schützen, so thun sie diess auch und zwar in einer noch kräftigeren Weise gegen diejenige des beleuchteten

Sauerstoffs, wie schon daraus hervorgeht, dass Papierstreifen erst durch Cyaninlösung gebläut und dann mittelst verdünnter Schwefelsäure wieder entfärbt, viele Stunden lang der Einwirkung des feuchten und besonnten Sauerstoffs ausgesetzt werden müssen, damit sie durch Alkalien sich nicht mehr bläuen lassen. Eben so kann man durch Schwefelsäure entbläutes Cyaninwasser lange im Sonnenlichte mit Sauerstoffgas zusammen schütteln, ohne dsss es merklich von seinem Vermögen einbüsste, durch Kalilösung u. s. w. gebläut zu werden, wobei noch die negative Thatsache bemerkenswerth ist, dass in so behandeltem säurehaltigen Cyaninwasser kein HO_2 sich nachweissen lässt.

Eine entgegengesetzte Wirkung bringen die Alkalien auf das Cyanin hervor, welche die Zerstörung des Farbstoffes durch beleuchteten Sauerstoff in auffallender Weise beschleunigen, wie diess der einfache Versuch zeigt, dass ein durch Cyaninlösung tief gebläuter Papierstreifen, den man durch verdünnte Kalilösung gezogen, in kräftig besonnter Luft schon nach wenigen Minuten so vollkommen ausgebleicht ist, dass er sich durch kein Mittel mehr bläuen lässt, während erwähntermassen ein gleich gefärbter aber kalifreier Streifen unter sonst völlig gleichen Umständen gegen ¾ Stunden Zeit zu seiner vollständigen Bleichung erfordert. Noch muss bemerkt werden, dass ein in vollkommener Dunkelheit gehaltener alkalisirter und feuchter Cyaninstreifen seine blaue Färbung nicht im Mindesten verändert.

Fassen wir die voranstehenden Angaben kurz zusammen, so zeigen sie: 1) dass der beleuchtete wasserfreie Sauerstoff das Cyanin nur langsam zerstöre; 2) dass auch bei Anwesenheit von Wasser der dunkle Sauerstoff ohne merkliche Wirkung auf den Farbstoff sei; 3) dass wasserhaltiger und beleuchteter Sauerstoff das Cyanin rasch entbläue; 4) dass das unter diesen Umständen gebleichte Cyaninwasser eine farblose Materie gelöst enthalte, aus welcher unter der Mitwirkung des Lichtes erst ein blauer vom Cyanin verschiedener Farbstoff und aus diesem bei fortdauernder Lichteinwirkung ein rothes Pigment hervorgehe; 5) dass bei der Einwirkung des beleuchteten

Sauerstoffes auf das cyaninhaltige Wasser noch eine nachweisbare Menge von Wasserstoffsuperoxyd entstehe; 6) dass die Säuren das Cyanin gegen die zerstörende Einwirkung des beleuchteten Sauerstoffes merklich stark schützen, aber auch die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds verhindern und 7) dass die Alkalien die Zerstörung des Cyanins im beleuchteten Sauerstoff namhaft beschleunigen.

Diese Thatsachen scheinen mir auf folgende Weise gedeutet werden zu können. Die Raschheit, mit welcher obigen Angaben gemäss das Cyanin sowohl durch freies als gebundenes Ozon auch bei völliger Abwesenheit des Lichtes entbläut wird, zeigt die grosse Neigung des Farbstoffs, ozonisirten Sauerstoff aufzunehmen, während das gleiche Pigment gegen den gewöhnlichen Sauerstoff wie auch gegen das Antozon des Wasserstoffsuperoxyds gleichgültig sich verhält. Tritt nun einerseits das ozongierige Cyanin, andererseits das antozongierige Wasser mit dem neutralen Sauerstoff in Berührung unter der gleichzeitigen Mitwirkung des Lichtes, so erfolgt, was unter den gleichen Umständen (die Nothwendigkeit der Beleuchtung ausgenommen) auch bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in wasserhaltigem atmosphärischen Sauerstoff geschieht: es findet die chemische Polarisation oder Spaltung des neutralen Sauerstoffs in Ozon und Antozon statt, von denen Ersteres auf das Cyanin sich wirft, während das Antozon mit Wasser zu HO_2 sich vereinigt, wie diess in so vielen (wahrscheinlich in allen) Fällen langsamer Oxydation und namentlich auch bei derjenigen des Phosphors geschieht.

Dieser Betrachtungsweise gemäss würde es nicht der gewöhnliche Sauerstoff sein, welcher als solcher im Sonnenlichte das Cyaninwasser entbläute, sondern es käme dem unter diesen Umständen auftretenden Ozon diese Bleichwirkung zu, so dass also nach meinem Dafürhalten die gleichen Vorgänge stattfinden, ob das Cyanin der Einwirkung des freien oder gebundenen Ozons oder derjenigen des beleuchteten Sauerstoffs ausgesetzt werde. Wenn nun ungleich dem mittelst Ozon oder Bleisuperoxyd frisch gebleichten Cyaninwasser der gleichen und durch beleuchteten Sauerstoff ent-

färbten Flüssigkeit die Eigenschaft abgeht, sich mit reducirenden und alkalischen Substanzen zu bläuen, so rührt diess, wie ich glaube, einfach von der Verschiedenheit der Umstände her, unter welchen diese Bleichvorgänge stattfinden. Ozon und Bleisuperoxyd entfärben das Cyaninwasser in der Dunkelkeit oder bei schwächster Beleuchtung beinahe augenblicklich, unter welchen Umständen die gebleichte Flüssigkeit ihre Eigenschaft durch HS,SO_2 u. s. w., wie auch durch die Alkalien gebläut zu werden, einige Zeit beibehält, während diese Eigenschaft im Sonnenlichte rasch verschwindet. Man sieht daher leicht ein, dass die bei der Einwirkung des besonnten Sauerstoffs auf das Cyaninwasser sich bildenden ozon- und säurehaltigen farblosen Cyaninverbindungen in der gebleichten Flüssigkeit nicht deshalb fehlen, weil sie nicht gebildet werden, sondern weil dieselben unmittelbar nach ihrer Entstehung unter dem Einflusse des Lichtes in diejenige farblose Materie sich umsetzen, aus welcher bei fortdauernder Beleuchtung der wiederholt erwähnte neue blaue Farbstoff hervorgeht. Was den Schutz betrifft, welchen die Säuren dem Cyanin gegen die zerstörende Einwirkung des beleuchteten Sauerstoffs gewähren, so beruht derselbe nach meinem Ermessen auf der chemischen Gebundenheit des Farbstoffes; denn ist das Cyanin z. B. mit Schwefelsäure vergesellschaftet, so muss dadurch sein Bestreben, mit Ozon sich zu verbinden, wo nicht ganz aufgehoben, doch sehr bedeutend geschwächt werden und es kann daher der so gebundene Farbstoff nicht mehr wie der freie polarisirend oder ozonisirend auf den neutralen Sauerstoff einwirken, eben so wenig als diess z. B. die an Salzsäure gebundenen Camphenöle zu thun vermögen, welche im freien Zustande den beleuchteten Sauerstoff doch so leicht ozonisiren, wie uns hiervon das Terpentinöl ein lehrreiches Beispiel liefert. Wir dürfen uns deshalb nicht verwundern, dass auch das an eine Säure gebundene ozongierige Cyanin gleichgültig gegen den beleuchteten Sauerstoff sich verhält und unter diesen Umständen auch kein Wasserstoffsuperoxyd zum Vorschein kommt.

Dass die Alkalien eine entgegengesetzte Wirkung

hervorbringen, d. h. die Zerstörung des Cyanins im beleuchteten Sauerstoff in so auffallender Weise beschleunigen, dürfte auf demselben Grunde beruhen, weshalb nicht wenige organische Materien, unter welchen bekanntlich die Pyrogallussäure sich ganz besonders auszeichnet, bei Anwesenheit von Wasser und Alkalien so begierig Sauerstoff aufnehmen und zerstört werden. Der nächste Grund, weswegen die Alkalien die Oxydation der genannten Substanz so sehr bsgünstigen, liegt wohl in der grossen Neigung dieser kräftigen Basen, sich mit Säuren zu verbinden, welchen Charakter die aus der Oxydation der Pyrogallussäure hervorgehenden Huminsubstanzen an sich tragen.

Meine frühern Versuche haben nun gezeigt, dass auch unter diesen Umständen merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd gebildet werden, welcher Umstand für mich immer als Beweis gilt, dass der Bildung dieses Antozonides die chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffs vorausgegangen sei. Ich halte deshalb dafür, dass der polarisirende Einfluss, welchen unter der Mitwirkung des Sonnenlichtes das Cyanin und Wasser schon für sich allein auf den neutralen Sauerstoff ausüben, durch die Anwesenheit der säuregierigen Alkalien noch wesentlich gesteigert werde und eben diess der nächste Grund sei, weshalb dieselben die Zerstörung, d. h. Oxydation des Farbstoffs im Sonnenlichte so sehr beschleunigen.

Dass der neutrale Sauerstoff unter der gleichzeitigen Mitwirkung des Wassers und Lichtes auf manche unorganische und organische Materien Oxydationswirkungen hervorbringe, gleich denen, welche der ozonisirte Sauerstoff schon in der Dunkelheit zu verursachen vermag, ist zweifellose Thatsache und da der in Rede stehende Fall hiervon eines der lehrreichsten, weil anschaulichsten Beispiele liefert, so scheint es mir auch ganz besonders geeignet zu sein, bei der Behandlung der chemischen Grundsätze des Bleichens als Vorlesungsversuch zu dienen. Und um augenfälligst auch die beschleunigende Bleichwirkung zu zeigen, welche unter der Mithülfe des Wassers und Lichtes die Alkalien auf manche organischen Farbstoffe und so namentlich auch auf die rohe Leinwand hervorbringen, wüsste ich

kein geeigneteres Mittel anzugeben, als einen durch Cyaninlösung gebläuten und mit verdünnter Kalilösung benetzten Papierstreifen, welcher erwähntermassen in der besonnten atmosphärischen Luft schon im Laufe weniger Minuten sich vollständigst ausbleicht, während derselbe unter sonst gleichen Umständen in völliger Dunkelheit seine Färbung nicht verändert und kalifreies obwohl benetztes Cyaninpapier auch im Sonnenlichte eine ungleich längere Zeit zu seiner Bleichung erfordert. Wie diess kaum zu bezweifeln ist, werden aber unter den erwähnten Umständen nicht blos organische Farbstoffe, sondern auch farblose Materien des Pflanzen- und Thierreichs mehr oder weniger rasch durch Oxydation zerstört, weshalb zu vermuthen steht, dass z. B. bei der auf der Oberfläche der Erde stattfindenden Verwesung organischer Substanzen ausser dem atmosphärischen Sauerstoff und Wasser auch das Licht eine Rolle spiele und somit, alles Uebrige sonst gleich, die langsame Verbrennung mancher Pflanzen- und Thierstoffe um so rascher erfolge, je stärker die atmosphärische Luft, mit welcher sie in Berührung stehen, von der Sonne beleuchtet ist, was nach meinem Dafürhalten ausser der höheren Temperatur eine der Ursachen ist, weshalb in den Tropenländern die Pflanzen- und Thierleichen rascher verwesen, als diess in südlichern oder nördlichern Gegenden geschieht.

III.

Ueber das Verhalten des Chlors zum Cyanin.

Wie in so vielen Fällen das Chlor die chemische Wirksamkeit des freien oder gebundenen Ozons nachahmt und mit letzterm namentlich ein ausgezeichnetes Bleichvermögen gemein hat, so zeigt sich auch zwischen dem Verhalten dieser beiden Materien zum Cyanin die grösste Aehnlichkeit, wie man aus nachstehenden Angaben abnehmen kann. Durch Cyaninlösung tief gebläute Papierstreifen werden selbst in einer schwachen Chloratmosphäre rasch gebleicht und nach Analogie mit andern organischen Farbstoffen sollte

man vermuthen, dass diese Entfärbung die Folge einer gänzlichen Zerstörung des Cyanins sei. Dem ist aber keineswegs so, wie schon daraus erhellt, dass die frisch durch Chlor gebleichten Streifen beim Einführen in Ammoniak-, HS- oder SO_2-Gas sofort und zwar noch merklich stark sich bläuen (im letzten Gase nur vorübergehend), um durch Säuren augenblicklich wieder entfärbt zu werden, was beweist, dass das gebleichte Papier noch unzerstörtes Cyanin enthält. In einer dunkel gehaltenen Chloratmosphäre können die Cyaninstreifen stundenlang verweilen, ohne dass sie die Fähigkeit verlieren durch Ammoniakgas sich noch merklich bläuen zu lassen. Setzt man das cyaninhaltige Papier der Einwirkung des Chlors nicht länger aus, als eben zu seiner völligen Entbläuung nöthig ist, so färbt es sich im Sonnenlichte ziemlich rasch wieder blau, obwohl nicht mehr so tief, als dasselbe vor seiner Behandlung mit Chlor gewesen. Diese und noch andere Wirkungen, welche der Salzbildner auf das Cyanin hervorbringt, lassen sich jedoch besser erkennen, wenn man anstatt des gefärbten Papiers durch Cyaninlösung tief gebläutes Wasser anwendet. Tröpfelt man in diese Flüssigkeit so lange salzsäurefreies Chlorwasser, bis sie völlig farblos und klar geworden, so bläut sich dieselbe augenblicklich wieder durch alle die oben erwähnten ozongierigen Materien: Thallium, HS, SO_2, AsO_3 u. s. w., wie auch die Alkalien diese Wirkung hervorbringen und zwar ebenfalls wieder so, dass die erst durch die reducirenden Materien hervorgerufene Bläuung beim Zufügen von gelöstem Kali u. s. w. merklich tiefer wird. Aber auch diese Bläuungsfähigkeit des gebleichten Wassers verschwindet wieder am langsamsten in der Dunkelheit, rascher im zerstreuten, am schnellsten im unmittelbaren Sonnenlicht und ist wie bei dem durch Bleisuperoxyd entbläuten Cyaninwasser diese Veränderung der Flüssigkeit mit einer gelblichen Trübung verknüpft, welche je nach der Stärke der Beleuchtung rascher oder langsamer wieder verschwindet. Hat aber das gebleichte Wasser auch aufgehört, durch die erwähnten Mittel gebläut zu werden, so besitzt es immer noch die Eigenschaft, unter dem Einflusse

des Sonnenlichtes sich zu bläuen, welche Färbung von dem gleichen Farbstoff herrührt, der sich unter denselben Umständen in dem durch Ozon, beleuchteten Sauerstoff und Bleisuperoxyd gebleichten Cyaninwasser bildet.

Wie die Säuren das Cyanin gegen die zerstörende Einwirkung des Ozons noch merklich schützen, so auch gegen diejenige des Chlors und zwar noch kräftiger, wie aus der Thatsache hervorgeht, dass zwei mit Cyaninlösung gefärbte Papierstreifen, deren einer vorher durch verdünnte Schwefelsäure entbläut worden, der Einwirkung der gleichen Chloratmosphäre ausgesetzt, ungleich lange Zeiten darin verweilen müssen, damit der in ihnen enthaltene Farbstoff völlig zerstört werde und zwar der angesäuerte Streifen die längere Zeit, wobei es sich von selbst versteht, dass die vollständige Zerstörung des Cyanins daran erkannt wird, dass die Streifen in Ammoniakgas sich nicht mehr bläuen. Tröpfelt man in tiefgebläutes und durch verdünnte Schwefelsäure entfärbtes Cyaninwasser wässriges Chlor ein, so entsteht ein kermesbrauner Niederschlag, welcher durch Zufügen weitern Chlorwassers heller wird, um rasch gänzlich zu verschwinden und hat man von letzterm der Flüssigkeit nicht mehr zugesetzt, als zur Fällung des braunen Körpers nöthig ist, so läuft sie farblos durch das Filtrum, um sich mit Alkalien noch auf das tiefste zu bläuen, welche Färbung durch Säuren wieder aufgehoben wird zum Beweise, dass darin noch unzerstörtes Cyanin vorhanden ist. Was den auf dem Filter zurückgebliebenen braunen Körper betrifft, so verhält er sich wie die gleichgefärbte Substanz, welche durch Ozon aus dem mittelst Schwefelsäure entbläuten Cyaninwasser gefällt wird.

Wie man aus diesen Angaben ersieht, gleicht in seinem Verhalten das durch Chlor gebleichte Cyaninwasser dem durch Ozon oder Bleisuperoxyd entfärbten so vollkommen, dass man kaum umhin kann anzunehmen, das Chlor bringe bei seiner Einwirkung auf das wässrige Cyanin die gleichen farblosen durch ozongierige und alkalische Substanzen zersetzbaren Cyaninverbindungen hervor, welche das Ozon oder Bleisuperoxyd mit dem Cyaninwasser erzeugt.

Bei meiner Ansicht über die Natur des Chlors kann

es mir nicht auffallen, dass dasselbe gleich dem Ozon oder Bleisuperoxyd wie auf so manche andere Materie so auch auf das wässrige Cyanin einwirke. Chlor ist für mich ozonisirte Salzsäure (Muriumsuperoxyd), wie PbO_2 ozonisirtes Bleioxyd und wie letzteres beim Zusammentreffen mit dem Cyanin ozonisirten Sauerstoff an den Farbstoff abtritt, so auch das Chlor, welches durch den Verlust seines Ozons zu Salzsäure reducirt wird, die ihrerseits einen Theil des vorhandenen Cyanins zu entbläuen vermag. Von der Einfachheit des Chlors ausgehend, muss man annehmen, dass bei seiner Einwirkung auf den Farbstoff Wasser zersetzt werde und der aus dieser innigen Verbindung kommende Sauerstoff im ozonisirten Zustande sich befinde, welche Annahme ich aus einer Reihe thatsächlicher Gründe für höchst unwahrscheinlich halten muss.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass auch das Brom ähnlich dem Chlor zum Cyanin sich verhalte, z. B. die mit diesem Farbstoffe gebläuten Streifen rasch bleiche, welche Entfärbung ebenfalls nicht auf einer gänzlichen Zerstörung des Cyanins beruht, da solche Streifen durch Schwefelwasserstoff oder Ammoniakgas wieder gebläut werden und zwar auch so, dass die durch HS u. s. w. hervorgerufene Färbung durch Ammoniakeinwirkung tiefer wird. Eben so werden die Cyaninstreifen durch die Dämpfe der Untersalpetersäure rasch gebleicht, um in Ammoniakgas sich wieder zu bläuen, welche Färbung beim Einführen in Schwefelwasserstoffgas sich augenfälligst verstärkt, weshalb man wohl vermuthen darf, dass mutatis mutandis die Untersalpetersäure wie das Ozon, Bleisuperoxyd, Chlor und Brom auf das Cyanin einwirke, welche Gleichheit des Verhaltens für mich nichts Ueberraschendes haben kann, da nach meiner Ansicht alle diese Materien Ozon enthalten.

IV.

Ueber das Verhalten der schwefligen Säure zum Cyanin.

Wohl bekannt ist die kräftige Bleichwirkung, welche diese Säure auf viele organische Pigmente und namentlich

auf die rothen und blauen Blüthenfarbstoffe hervorbringt, wie auch die Thatsache, dass dieselben hierbei nicht zerstört, sondern dadurch gebleicht werden, dass sie mit SO_2 farblose Verbindungen eingehen, woher es kommt, dass die gebleichten Blumen sich wieder färben, so bald man durch geeignete Mittel die darin gebundene schweflige Säure entweder austreibt (durch verdünntere stärkere Säuren) oder zu SO_3 oxydirt (durch Ozon, ozonisirtes Terpentinöl, besonnten Sauerstoff, Chlor u. s. w.), oder endlich zersetzt (durch Schwefelwasserstoff), wie diess von mir schon vor Jahren gezeigt worden ist.

Da obigen Angaben gemäss alle löslichen Säuren das Cyanin entbläuen, ohne es zu zerstören, so darf man sich nicht wundern, dass auch der schwefligen Säure dieses Entfärbungsvermögen zukommt; sie zeigt indessen unserm Farbstoffe gegenüber einige Eigenthümlichkeiten des Verhaltens, welche um so eher bekannt zu sein verdienen, als sie die allgemein auf die erwähnten Pflanzenpigmente bezügliche Wirksamkeit der genannten Säure auf das Anschaulichste vor Augen führen Ein mittelst concentrirter Cyaninlösung tief gebläuter und nicht völlig trockener Papierstreifen wird beim Einführen in SO_2-Gas rasch und auf das Vollständigste gebleicht; bringt man aber das weissgewordene Papier wieder in die freie Luft, so bläut es sich sofort auf das Tiefste, um in das genannte Gas zurückgebracht eben so schnell sich wieder zu bleichen, so dass man denselben Streifen im Laufe einer Minute eine Anzahl von Malen weiss und blau sehen kann.

Die Ursache dieser freiwilligen Bläuung des gebleichten Papiers liegt einfach in der Lockerheit der farblosen Verbindung, welche die schweflige Säure mit dem Cyanin eingeht und die so lose ist, dass die Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur vom Farbstoffe sich losreisst und in die umgebende Luft sich verflüchtigt, ähnlich der Kohlensäure und dem Ammoniak, welche feuchtes Lakmus- und Curcumapapier zwar röthen und bräunen, aber das trocken gewordene Papier, beziehungsweise den Farbstoff wieder verlassen, so dass die Papiere von selbst ihre ursprüngliche Färbung wieder annehmen.

Anders verhält sich die Sache, wenn man das Cyaninpapier auch nur kurze Zeit der Einwirkung eines feuchten von der Sonne beschienenen Gemenges von SO_2- und O-Gas aussetzt, unter welchen Umständen der Cyaninstreifen zwar auch rasch gebleicht wird, aber bald die Fähigkeit verliert in der freien Luft von selbst sich wieder zu bläuen, welche Färbung jedoch augenblicklich durch Ammoniak u. s. w. zum Vorschein gebracht wird, damit sie in dem besonnten Gasgemenge abermals verschwinde, um nur durch Alkalien wieder hervorgerufen werden zu können u. s. f. Das zerstreute Licht wirkt zwar wie der unmittelbare Sonnenschein, indessen viel langsamer, während in vollkommener Dunkelheit das Cyaninpapier Tage lang in dem besagten Gasgemenge verweilen kann, ohne die Fähigkeit zu verlieren, in freier Luft sich wieder rasch zu bläuen.

Der Grund, weshalb das dunkle Gasgemenge anders als das beleuchtete sich verhält, ist in dem Einflusse zu suchen, welchen bei Gegenwart von Wasser das Licht auf die chemische Thätigkeit des gewöhnlichen Sauerstoffes ausübt. Wenn nämlich der dunkle wasserhaltige Sauerstoff entweder gar nicht oder doch nur höchst langsam oxydirend auf SO_2 einwirkt, thut diess der beleuchtete verhältnissmässig rasch, weshalb in dem besonnten Gasgemenge bald so viel Schwefelsäure sich bildet, um mit dem im Papier vorhandenen Cyanin ebenfalls eine farblose Verbindung einzugehen, aus welcher begreiflicherweise der Farbstoff nur durch Ammoniak oder andere Alkalien wieder in Freiheit gesetzt werden kann.

Wie man aus den voranstehenden Angaben ersieht, eignet sich das Cyanin wie kein anderes Pflanzenpigment zu Vorlesungsversuchen, durch welche sowohl die gewöhnliche Bleichwirkung der schwefligen Säure auf organische Farbstoffe, als auch der Einfluss des Lichtes auf die chemische Wirksamkeit des gewöhnlichen Sauerstoffes in anschaulicher Weise gezeigt werden soll.

(Fortsetzung folgt.)

XLIV.

Ueber die Trennung von Lanthan und Didym.

Von

Dr. Clemens Winkler.

Während es zur Scheidung des Cers von Lanthan und Didym nicht an Methoden mangelt, ist die Trennung der beiden letztgenannten Metalle seit langer Zeit ein ungelöstes Problem geblieben und immer wieder hat man zu dem Mosander'schen Krystallisationsverfahren zurückkehren müssen, welches nur eine annähernde Scheidung der entsprechenden Sulfate zulässt, zur quantitativen Bestimmung aber ganz ungeeignet ist.

Hat es mir nun auch nicht gelingen wollen, eine absolut genaue Methode der Trennung von Lanthan und Didym aufzufinden, so bin ich doch im Stande, ein Verfahren mitzutheilen, welches ohne besondere Umständlichkeiten, vollkommen lanthanfreies Didym- und ein nur mit Spuren von Didym verunreinigtes Lanthansalz liefert und deshalb nicht allein zur annähernden Bestimmung der beiden Metalle, sondern vor Allem auch zur Darstellung reiner Didymverbindungen geeignet ist.

In Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie 3, 4 habe ich bei Gelegenheit einer Mittheilung über volumetrische Kobaltbestimmung, anhangsweise erwähnt, dass man besagte Titrirmethode auch zur Ermittlung des Cergehaltes in der gemischten Lösung der Ceritoxyde anwenden könne, indem durch Quecksilberoxyd und übermangansaures Kali nur Ceroxyd niedergeschlagen werde, während Lanthan und Didym in Lösung bleiben.

In der That giebt dieses Verfahren den Cergehalt ganz genau an, doch bedarf mein Ausspruch insofern einer Correction, als unter den genannten Verhältnissen das Cer nicht allein, sondern *in Gemeinschaft mit dem vorhandenen Didym* niedergeschlagen wird und *nur Lanthan* in Lösung bleibt. Der Fehler, welcher hieraus für die Cerbestimmung entspringt, ist so klein, dass er wohl übersehen werden konnte; denn

während zwischen den Sauerstoffgehalten des Ceroxyduls und des Ceroxyds eine Differenz von 5,88 p.C. besteht, enthält das Didymsuperoxyd ($Di_{32}O_{33}$) nur 0,38 p.C. Sauerstoff mehr, als das Didymoxyd*) und es ist somit, zumal wenn man mit überschüssigem Cer arbeitet, ein verschwindend kleiner Mehrverbrauch an Chamäleon nöthig, um das vorhandene Didymoxyd auf die höhere Oxydationsstufe überzuführen.

Das dem Cer analoge Verhalten des Didyms gegen übermangansaures Kali und Quecksilberoxyd ist es nun, welches es möglich macht, die Trennung des Lanthans vom Didym zu bewerkstelligen. Man löst das Gemenge von Cer-, Lanthan- und Didymoxyd, wie man es durch Glühen der in bekannter Weise aus dem Cerit abgeschiedenen Oxalate erhalten hat, in heisser Chlorwasserstoffsäure, verdampft nahezu zur Trockne, um die überflüssige Säure zu entfernen und nimmt die erhaltenen Salze in kaltem Wasser auf. Dieser Flüssigkeit fügt man eine hinreichende Menge auf nassem Wege bereiteten Quecksilberoxyds zu, welches vorläufig ohne alle Wirkung bleibt, und lässt nun unter unausgesetztem Umrühren, eine schwache Lösung von *reinem* übermangansauren Kali zutröpfeln, so lange, als dessen Farbe noch verschwindet.

Sobald sich der hellbraune Niederschlag rein abgesetzt hat, giesst man die darüberstehende, von einem geringen Ueberschuss an Fällungsmittel schwach roth gefärbte Flüssigkeit durch ein Filtrum ab und wäscht den Rückstand, welcher sich schwer filtrirt, durch Decantiren vollständig aus. Derselbe enthält neben überschüssigem Quecksilberoxyd, Mangansuperoxyd, Ceroxyd und Didymsuperoxyd, während alles Lanthan mit nur Spuren von Didym in der Lösung geblieben ist.

Die Weiterverarbeitung des Niederschlags erfolgt am besten auf folgende Weise: Nachdem man sich durch Glühen desselben des ihm anhaftenden Quecksilberoxyds entledigt hat, löst man ihn in warmer Chlorwasserstoffsäure,

---

*) Hermann, dies. Journ. **82**, 388.

was leicht unter Chlorentwicklung erfolgt. Die Lösung dampft man mit Schwefelsäure ab, löst die schwefelsauren Salze des Mangans, Cers und Didyms in möglichst wenig kaltem Wasser und legt in die erhaltene Flüssigkeit Krystallrinden von schwefelsaurem Kali. Nach 24 Stunden wäscht man das gefällte Krystallpulver von

$$KO,SO_3 + \left.\begin{matrix}Ce\\Di\end{matrix}\right\} O,SO_3$$

mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali aus und entfernt auf diese Weise alles vorhandene schwefelsaure Manganoxydul. Das erhaltene Doppelsalz löst man in Wasser, fügt oxalsaures Ammon zu und gewinnt dann durch Glühen der ausgewaschenen und getrockneten Oxalate ein Gemenge von Cer- und Didymoxyd, aus welchem man die einzelnen Metalloxyde nach einer der bekannten Weisen abscheiden kann.

Um aus der das Lanthanoxyd enthaltenden Lösung dieses darzustellen, leitet man Schwefelwasserstoff in dieselbe, filtrirt das gefällte Schwefelquecksilber ab und versetzt das Filtrat mit Oxalsäure. Das oxalsaure Lanthanoxyd wird nach erfolgtem Auswaschen geglüht und dadurch ein Oxyd erhalten, welches mit Säuren beinahe ganz weisse Salze giebt, deren Lösungen auch bei starker Concentration vor dem Spectroskop nur die Linien Di a und Di b zeigen und deshalb, bei der Empfindlichkeit der Gladstone'schen Reaction, nur sehr geringe Mengen Didym enthalten können.

Da es bis jetzt an empfindlichen Erkennungszeichen für Lanthan noch gänzlich mangelt, so bin ich nicht im Stande, mit Sicherheit zu behaupten, dass die in vorbeschriebener Weise dargestellten Didymverbindungen auch wirklich absolut lanthanfrei seien; ich glaube diess aber aus der Beobachtung schliessen zu können, dass diess von mir erhaltene schwefelsaure Didymoxyd, mit überschüssiger Säure versetzt und bei gelinder Wärme verdunstet, *nur* die bekannten, grossen, rothen Krystalle, *ohne eine Spur* der violblauen Nadeln liefert, welche letztere immer als ein Zeichen für die Gegenwart von Lanthan angenommen werden. Ferner möchte für die völlige Abwesenheit von Lan-

than im ursprünglichen Niederschlage der Umstand sprechen, dass derselbe nachdem er geglüht, bei Behandlung mit höchst verdünnter Salpetersäure ($1NO_5 : 100HO$), an diese eine Basis abtritt, welche, wenn man sie in schwefelsaures Salz verwandelt und dessen Lösung bei Anwesenheit von freier Schwefelsäure langsam verdampft, ebenfalls nur grosse, rothe Krystalle, ohne jene für das Lanthan charakteristischen Nadeln giebt. Enthielte der besagte Niederschlag auch nur geringe Mengen von Lanthan, so müssten sie bei dieser letzteren Verfahrungsweise zum Vorschein kommen.

Eine Hauptbedingung zum Gelingen der im Vorstehenden beschriebenen Trennung ist die Gegenwart einer hinreichenden Menge *Cer*. Eine cerfreie Lanthan-Didymlösung giebt zwar mit Quecksilberoxyd und übermangansaurem Kali versetzt, eine schwache Fällung von Didym; der bei Weitem grössere Theil dieses Metalles bleibt aber mit dem Lanthan in der Lösung. Fügt man jedoch nun neutrales Cerchlorür zu und fährt mit dem Zutröpfeln der Chamäleonlösung fort, so ist bald alles Didym in Gemeinschaft mit dem Cer niedergeschlagen. Somit scheint es, als ob das anwesende Cer eine vermittelnde Rolle spiele und das Didym veranlasse, sich mit ihm *zusammen* auf die höhere Oxydationsstufe zu begeben, während das minder oxydable Lanthan unter allen Umständen in seinem ursprünglichen Zustande verharrt und auch bei sehr grossem Cerüberschusse nicht mit niedergeschlagen wird.

Im Uebrigen ist es nöthig, dass man mit salzsauren Lösungen arbeite, wie denn überhaupt auch bei dieser Methode alle die Regeln zur Geltung kommen, welche ich bei Beschreibung der volumetrischen Kobaltbestimmung als wesentlich aufgestellt habe.

XLV.
Ueber das Verhalten von Indiumlösungen gegen unterschwefligsaures Natron.

Von
Dr. **Clemens Winkler.**

Ueber das Verhalten von Indiumlösungen gegen unterschwefligsaures Natron hat Weselsky eine Mittheilung geliefert*) und auf dieselbe eine Gewinnungsmethode des neuen Metalls aus Freiberger Zinkblende gegründet, welche im Wesentlichen darin besteht, dass man die verdünnte und *neutralisirte* Lösung der gerösteten Blende unter Zusatz von unterschwefligsaurem Natron so lange kocht, bis keine schweflige Säure mehr entweicht und der gebildete Niederschlag schwarz geworden ist. Hierdurch wird, neben den Schwefelverbindungen des Kupfers, Blei's, Arsens etc., ein Theil des Indiums gefällt, während der andere in Lösung bleibt; diesen entfernt Weselsky, ohne die in der Flüssigkeit suspendirten Schwefelmetalle erst abzufiltriren, durch Zusatz von kohlensaurem Baryt, welcher, wie ich früher**) angegeben, die Ausfällung vollständig hervorruft. Weselsky ist der Meinung, dass es möglich sein werde, das Indium unter geeigneten Verhältnissen, durch unterschwefligsaures Natron *gänzlich* aus seinen Lösungen absuscheiden.

Dieser Ansicht kann ich, nach den Erfahrungen, welche mir über diesen Gegenstand vorliegen, nicht beipflichten.

Abgesehen davon, dass sich der Nutzen einer *theilweisen* Indiumabscheidung durch unterschwefligsaures Natron aus der Blendelösung nicht wohl begreifen lässt, wenn man die vollständige Ausfällung nachträglich durch Zusatz von kohlensaurem Baryt bewerkstelligen muss, während man doch mit letzterem Fällungsmittel sehr gut *allein* auszukommen vermag, haben mir auch die Versuche, welche ich

*) Dies. Journ. 94, 443.
**) Dies. Journ. 94, 3.

schon vor einem Jahre über die Wirkung des unterschwefligsauren Natrons auf Indiumsalze anstellte und die ich jetzt wiederholt habe, gezeigt, dass die Benutzung dieses Reagens zur Gewinnung des Indiums so gut wie keine Hoffnung bietet.

Dieser Ausspruch möge durch folgende Beobachtungen bekräftigt werden:

a) Versetzt man eine *neutrale* Auflösung von Chlorindium mit unterschwefligsaurem Natron und erhitzt zum Kochen, so entsteht zunächst eine schwache, weisse Trübung und nach längerem Erhitzen hat sich ein schleimiger Niederschlag von gleicher Farbe gebildet. Der grösste Theil des Indiums bleibt hierbei in Lösung und lässt sich auch durch fortgesetztes Kochen nicht völlig abscheiden.

Dieser Niederschlag löst sich nach erfolgtem Auswaschen leicht in verdünnter Chlorwasserstoffsäure unter Rücklassung von viel Schwefel, jedoch *ohne Aufbrausen und ohne allen Geruch nach Schwefelwasserstoff;* Chlorbaryum giebt in dieser Lösung eine Trübung von schwefelsaurem Baryt, während doch zuvor keine Schwefelsäure zugegen gewesen war.

Sonach hat sich beim Erhitzen das unterschwefligsaure Salz zunächst in schwefligsaures und Schwefel zerlegt; später, bei fortgesetztem Kochen, ist ein Theil der schwefligen Säure in Schwefelsäure übergegangen und es hat sich, da die Flüssigkeit neutral war, das bekannte *basisch schwefelsaure Indiumoxyd, nicht aber Schwefelindium,* abgeschieden. Der praktische Beweis hiefür lässt sich leicht führen, indem man neutrales Chlorindium mit wenig schwefelsaurem Natron kocht; es tritt dann die gleiche Erscheinung, wie bei Anwendung des unterschwefligsauren Salzes, ein, nur weit schneller, weil die zur Bildung der basischen Verbindung nöthige Schwefelsäure schon vorhanden ist und nicht erst erzeugt zu werden braucht (dies. Journ. **94**, 3).

b) Etwas anders wird das Verhalten bei Anwendung *saurer* Indiumlösungen. Es erfolgt dann nach längerem Kochen wirklich eine Abscheidung von *gelbem* Schwefelindium untermengt mit viel freiem Schwefel; die Menge des n den Niederschlag gegangenen Indiums ist aber zu der

des in Lösung verbliebenen viel zu gering, als dass an eine Benutzung dieses Verfahrens zur Gewinnung des in Rede stehenden Metalls gedacht werden könnte.

c) Löst man Indiumoxydhydrat in Essigsäure, versetzt mit unterschwefligsaurem Natron und erhitzt zum Kochen, so wird, wenn man dieses lang genug fortsetzt, *alles* Indium abgeschieden. Der Niederschlag besteht aber auch in diesem Fall nicht aus Schwefelindium, sondern aus basisch schwefelsaurem Indiumoxyd und der Vorgang dabei ist genau derselbe wie bei a). Es kann deshalb derselbe Erfolg schneller durch Zusatz von schwefelsaurem Natron zum essigsauren Indiumoxyd erreicht werden und nur die Abwesenheit stärkerer Säuren hat die vollständige Ausfällung des Indiums zur Folge.

Aus vorstehenden Versuchen geht zur Genüge hervor, dass das unterschwefligsaure Natron wenig geeignet ist, das Indium aus seinen Lösungen als Schwefelmetall niederzuschlagen und wenn Weselsky beim Kochen einer neutralen Zinkblendelösung mit jenem Reagens in dem entstandenen Niederschlage Indium fand, so ist die Ausfällung desselben wohl mehr eine Folge von der Gegenwart von Schwefelsäure und sie würde unter den bewandten Umständen auch ohne Zusatz eines unterschwefligsauren Salzes stattgefunden haben, da bekanntlich jede geröstete Zinkblende gewisse Antheile schwefelsaure Salze enthält.

Bei mannichfachen Arbeiten mit Indium, behufs dessen Nachweisung oder Gewinnung aus Blenden, habe ich es stets am zweckmässigsten gefunden, die geröstete Blende in Salzsäure zu lösen und durch anhaltendes Kochen der Lösung mit überschüssigem Zink (welches bei quantitativen Untersuchungen natürlich indiumfrei sein muss) das Indium nebst Kupfer, Blei, Cadmium u. s. w. auszufällen. Lässt man das Zink erst eine Weile in der Kälte einwirken, damit das vorhandene Eisenoxyd in Oxydul übergehe, so vermeidet man die Ausscheidung basischer Eisenoxydsalze vollständig.

Den Niederschlag löst man in Salpetersalzsäure, entfernt durch Schwefelwasserstoff die dadurch fällbaren Metalle und schlägt schliesslich aus dem von überschüssigem

Gase befreiten Filtrat das Indium durch kohlensauren Baryt nieder. Löst man diesen Niederschlag nach dem Auswaschen nochmals auf, kocht die Flüssigkeit zur Reduction etwa noch vorhandenen Eisens mit schwefligsaurem Natron und wiederholt in der Kälte die Fällung mit kohlensaurem Baryt in einer Atmosphäre von Kohlensäure, so wird das Indium ganz frei von Eisen gefällt. Zur vollständigen Ausfällung genügen nach neueren Erfahrungen wenige Minuten, so dass ein längeres Stehenlassen überflüssig ist. Durch Behandlung des aus kohlensaurem Indiumoxyd und überschüssigem kohlensauren Baryt bestehenden Niederschlages mit verdünnter Schwefelsäure, erhält man unlöslichen schwefelsauren Baryt im Rückstande und eine Auflösung vom reinem schwefelsauren Indiumoxyd, aus welcher das Oxyd oder Metall leicht herzustellen ist.

XLVI.

Ein neues Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Eisens.

Von

Dr. **Clemens Winkler**.

Man ist in neuerer Zeit vielfach bemüht gewesen, ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Eisens aufzufinden, welches sich auf die Ueberführung von Eisenoxyd zu Eisenoxydul gründet, also auf dem entgegengesetzten Principe beruhen würde, wie die früheren Methoden zur Bestimmung dieses Metalles, welche die Gegenwart desselben im Zustande des Oxyduls voraussetzen.

Die bis jetzt zur Erreichung dieses Zweckes in Anwendung gekommenen Reductionsmittel sind Zinnchlorür und Jodkalium.

Bei Anwendung des einen, wie des anderen, erfordert die Reduction des Eisenoxyds einen erhöhten Temperaturgrad und diese, sowie andere kleine Umständlichkeiten, deren Ueberwindung eine geübte, sorgsame Hand und einen

gewissen Zeitaufwand erfordert, waren bisher Ursache, dass jene Verfahrungsweisen, trotz der vorzüglichen Resultate, welche sie geben, sich schwierig Eingang in technische Laboratorien verschafft haben.

Ein dem Zinnchlorür analog wirkendes, aber weit kräftigeres Reductionsmittel für Eisenoxydsalze ist das *Kupferchlorür*. Während Zinnchlorür die Reduction des Eisenchlorids in der Kälte nur theilweise hervorzurufen im Stande ist, bewerkstelligt Kupferchlorür dieselbe *sofort* bei den niedrigsten Temperaturen und bei jeder Verdünnung mit theoretischer Genauigkeit. Es ist deshalb für die Volumetrie des Eisens ganz geeignet, wie diess aus Nachstehendem noch deutlicher hervorgehen wird.

Versetzt man eine verdünnte Auflösung von Eisenchlorid mit einer solchen von Kupferchlorür, so nimmt, in dem Maasse als letztere zufliesst, die gelbe Farbe der ersteren ab und macht schliesslich einer lichtblauen von Kupferchlorid Platz. Der Vorgang hierbei erfolgt einfach nach der Gleichung:

$$Fe_2Cl_3 + Cu_2Cl = 2FeCl + 2CuCl.$$

Die Beendigung dieser Umsetzung wird jedoch in diesem Falle durch keine deutlich wahrnehmbare Veränderung der Flüssigkeit angezeigt, und in dieser Form würde die Methode noch nicht brauchbar sein.

Bei den charakteristischen Eigenschaften des Eisenchlorids, wie des Kupferchlorürs war es jedoch nicht schwer, einen Indicator zu finden, welcher die Beendigung der Reaction augenfällig macht.

Setzte man der zu titrirenden, sauren Eisenchloridlösung einige Tropfen molybdänsaures Ammoniak zu, so färbte sich die Flüssigkeit bei geringem Ueberschuss an Kupferchlorür deutlich blau; verwendet man statt des Molybdänsalzes Jodkalium, so bewirkte, nach erfolgter Reduction, der nächste Tropfen der Titrirflüssigkeit eine schwache Ausscheidung von Kupferjodür, welches die ganze Flüssigkeit milchweiss trübte; mischte man endlich der Eisenlösung etwas wässrige Stärke und wenige Tropfen Jodtinctur zu, so wurde das Ganze durch das gebildete Jodamylum gebläut, dieses

aber durch den geringsten Ueberschuss der Kupferlösung wieder entfärbt.

Es erwies sich jedoch bei den mit den verschiedenen Indicatoren angestellten Versuchen, dass keiner derselben die Beendigung der Reduction des Eisenoxyds mit absoluter Schärfe anzeige. Zwar fielen die Resultate häufig richtig aus, oft aber schwankten sie auch um 1 bis 2 p.C. und ich sah mich deshalb genöthigt, nach einem sichereren Erkennungsmittel zu suchen.

Ganz passend als solches erwies sich eine Auflösung von Schwefelcyankalium. Einige wenige Tropfen derselben zu der zu titrirenden Eisenlösung gesetzt, ertheilen dieser die bekannte tief rothe Farbe. Lässt man nun in die also gefärbte Flüssigkeit aus einer Bürette eine Kupferchlorürlösung eintröpfeln, so wird, in dem Maasse als diess geschieht, das Roth jener immer lichter und endlich verblasst es ganz.

Nach erfolgtem Verbleichen hat die Reduction des Eisenoxyds zu Eisenoxydul stattgefunden und der nächste Tropfen Kupferchlorür, welchen man in die Lösung einfliessen lässt, bringt sofort eine deutlich wahrnehmbare, weisse Trübung von Kupferrhodanür hervor.

Man hat somit ein doppeltes Zeichen für die Beendigung der Reduction: Verschwinden der rothen Farbe des Eisenrhodanids und Trübuug der Flüssigkeit durch Ausscheidung eines unlöslichen Kupfersalzes.

Die Kürze und Einfachheit der Operation, sowie die wenigen dazu erforderlichen Hilfsmittel empfehlen diese Methode ganz besonders zur Einführung in technische Laboratorien, zumal sich in diesen der Mangel an einem kurzen und sicheren Verfahren, das Eisen zu bestimmen, noch immer fühlbar macht.

Zur Ausführung der in Rede stehenden Titrirmethode ist nun zunächst Folgendes nöthig.

1) *Eine Auflösung von Kupferchlorür.*

Man stellt sich durch Auflösen von Kupferblech in Salpetersäure eine Kupferchloridlösung dar, dampft ab, um etwa vorhandene überschüssige Salpetersäure zu zerstören und nimmt den Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser auf.

Diese Auflösung bringt man in einen Kolben, fügt ein dem Gewicht des trocknen Kupferchlorürs ohngefähr gleiches Quantum Kochsalz zu, um bei der nachherigen Reduction die Ausscheidung festen Kupferchlorürs zu vermeiden, stellt einige Streifen Kupferblech in den Kolben und erhitzt sodann zum Kochen. Dieses unterhält man so lange, bis der Inhalt des Kolbens nahezu farblos geworden und somit alles Kupferchlorid in Chlorür übergegangen ist. Hierauf verkorkt man den Kolben, lässt ihn erkalten und verdünnt die erhaltene Flüssigkeit mit salzsäurehaltigem Wasser soweit, dass ein Cubikcentimeter derselben ohngefähr 6 Mgrm. Eisen entspricht.

Um den also dargestellten Titer ohne Zersetzung zum ferneren Gebrauch aufzubewahren, füllt man ihn in eine Flasche mit dichtschliessendem Stöpsel und stellt in diese eine, vom Boden bis beinahe zum Halse derselben reichende Spirale von starkem Kupferdraht. Diese schützt das Kupferchlorür vollständig vor erheblicher Oxydation, so, dass die Wirksamkeit des Titers fast immer dieselbe bleibt. Eine frisch bereitete Kupferchlorürlösung reducirte z. B. pro Cubikcentimeter 6 Mgrm. Eisen von Oxyd zu Oxydul; jetzt, nach vier Monaten ist ihre Reductionsfähigkeit, zeitweilige geringe Schwankungen von 0,1 bis 0,2 Mgrm. Fe ausgenommen, noch immer dieselbe, obgleich die Flasche fast unausgesetzt im Gebrauche gewesen und sehr oft geöffnet worden ist. Allerdings beobachtete ich die Vorsicht, die Hauptmenge der Titerflüssigkeit in einer grossen, ebenfalls mit Kupferspirale versehenen Flasche aufzubewahren, für den currenten Gebrauch aber eine kleinere Flasche zu benutzen, welche, wenn sie theilweise geleert ist, aus der grösseren immer wieder gefüllt wird. Selbstverständlich wird der Titer durch Einwirkung der Luft und der Salzsäure auf der Kupferspirale eher reicher an Kupferchlorür als ärmer, doch lässt er sich dann durch Zufügung von wenig Wasser leicht auf den alten Wirkungsgrad zurückbringen. Mit gutem Erfolge anwendbar würde ohne Zweifel für diesen Fall auch das Verfahren von Fresenius sein, welches dieser bei Aufbewahrung von Zinnchlorürlösung in Anwendung brachte und welches in einer Absper-

rung der oxydablen Flüssigkeit durch alkalisches pyrogalsaures Kali besteht. Dass übrigens die als Titer benutzte Kupferchlorürlösung nicht von Tag zu Tag in der Bürette stehen bleiben darf, braucht wohl kaum mehr ausgesprochen zu werden.

Am zweckmässigsten und richtigsten wird es für alle Fälle sein, den Wirkungswerth des Titers zeitweilig zu bestimmen, zumal diess einen Zeitaufwand von nur wenigen Minuten erfordert. Man hält sich deshalb

2) *Eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalte* vorräthig, welche man nach Fresenius durch Auflösen von 10,03 Grm. Clavierdraht, entsprechend 10,00 Grm. reinem Eisen in Salzsäure und chlorsaurem Kali und Verdünnen auf 1 Liter darstellt. Zu jeder Titerbestimmung misst man 10 C.C. dieser Normaleisenlösung ab, welche 100 Mgr. Eisen entsprechen.

3) Um die Beendigung der Reduction mit Schärfe beobachten zu können, bedient man sich, wie schon erwähnt, einer *Auflösung von Schwefelcyankalium* in Wasser, von welcher man der zu untersuchenden Flüssigkeit wenige Tropfen zufügt und ihr dadurch die bekannte blutrothe Farbe ertheilt.

Es ist natürlich nicht nöthig, dass diese Auflösung einen bestimmten Salzgehalt besitze, doch wird man es zweckmässig finden, dieselbe jederzeit von ohngefähr gleicher Concentration anzuwenden, da, wie sich später zeigen wird, die Gegenwart von *zu viel* Schwefelcyankalium die Erscheinungen undeutlicher hervortreten lässt. Ich verwende gewöhnlich eine zehnprocentige Schwefelcyankaliumlösung, doch ist diess eine ganz willkürliche Annahme.

Bei der Ausführung der volumetrischen Eisenbestimmung mittelst Kupferchlorür selbst, sind nur wenige Regeln zu beobachten.

Zunächst ist es anzurathen, die zu titrirende Eisenlösung gehörig *angesäuert* und in *stark verdünntem* Zustande unter die Bürette zu bringen. Eine Lösung, welche 100 bis 200 Mgrm. Eisen enthält, verdünne man auf 500 und mehr Cubikcentimeter. Es ist diess zwar zum Gelingen der Operation nicht unbedingt nöthig; aber die Erschei-

nungen verlaufen weit klarer und deutlicher, als bei Anwendung concentrirter Flüssigkeiten.

Beim Zusetzen der Schwefelcyankaliumlösung muss ebenfalls eine gewisse Vorsicht beobachet werden. Fügt man von derselben eine grosse Menge zur Eisenchloridlösung, so wird zwar deren Farbe intensiver blutroth; es kann aber dann leicht der unangenehme Fall eintreten, dass sich besonders wenn man die Titerflüssigkeit etwas rasch zufliessen lässt, *vorzeitig* schwerlösliches Kupferrhodanür ausscheidet, welches die Flüssigkeit trübt und schwer wieder in Lösung übergeht. Es ist vollkommen hinreichend, wenn man 4—5 Tropfen der obengenannten Schwefelcyankaliumlösung zur Eisenlösung setzt; beim Zutröpfeln des Kupferchlorürs erfolgt dann das Verbleichen der rothen Farbe mit seltener Schärfe und erst, wenn alles Eisen zu Oxydul geworden ist, bewirkt der nächste Tropfen eine bleibende, sanfte Trübung.

Es lag der Wunsch nahe, die durch das Kupferchlorür zu Oxydul reducirte Eisenlösung mittelst Zusatz titrirten Chamäleons wieder in Oxyd überzuführen, um auf diese Weise eine Controlanalyse zu erhalten. Diess ist jedoch nicht ausführbar, da die vorhandene Rhodanwasserstoffsäure durch das übermangansaure Kali in Cyanwasserstoff und Schwefelsäure übergeführt und dadurch ein bedeutender Mehrverbrauch an Chamäleon veranlasst wird. Ebenso wirkt die in der Flüssigkeit anwesende, erhebliche Menge Chlorwasserstoffsäure zersetzend auf das übermangansaure Kali, weshalb man nicht minder falsche Resultate erhält, wenn man der Eisenchloridlösung, statt Schwefelcyankalium, Jodkalium zusetzt, um die nach erfolgter Reduction auftretende Ausscheidung von Kupferjodür als Indicator zu benutzen. Beim Zurücktitriren mittelst Chamäleon macht sich dann ein deutlicher Chlorgeruch wahrnehmbar und man erhält viel zu hohe Gehalte.

Die Gegenwart gefärbter Metallverbindungen, z. B. der Salze des Kobalts, Nickels, Kupfers etc. hindert durchaus nicht in der sicheren Wahrnehmung der Enderscheinung, wenn die Flüssigkeit hinreichend verdünnt ist. Ebensowenig stört die Anwesenheit von Arsensäure, da diese nicht durch

Kupferchlorür reducirt wird. Deshalb ist diese Methode von Wichtigkeit für den Hüttenmann, welchem sehr viel daran gelegen ist, den Eisengehalt eines Steines, einer Speise, oder eines anderen Productes schnell und richtig zu erfahren. Nach vorbeschriebener Weise ist diess ohne weitere Schwierigkeit in einer Stunde möglich.

Belege.

1) Verschiedene Mengen *Claviersaitendraht* wurden unter Zusatz von chlorsaurem Kali in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösungen verdünnt und titrirt.

1 C.C. Kupferchlorür entsprach 6,0 Mgrm. Fe.

	Angewendet. Grm.	Verbraucht. C.C.	Gefunden. Mgrm.	Differenz. Mgrm.
a)	0,1290 Fe.	21,7	0,1302 Fe.	0,0012 Fe.
b)	0,2440 „	40,6	0,2436 „	0,0004 „
c)	0,1800 „	30,1	0,1806 „	0,0006 „

2) Je 10 C.C. einer *Eisenchloridlösung* entsprechend 0,098 Grm. Fe wurden mit viel concentrirter *Kobalt-* oder *Nickelchlorürlösung* versetzt und dadurch stark gefärbt. Dieselben Versuche wurden unter Anwendung von viel *Arsensäure* gemacht.

1 C.C. Kupferchlorür entsprach 6,0 Mgrm. Fe.

	Angewendet. Grm.		Verbraucht.	Gefunden. Grm.	Differenz.
a)	0,098 Fe.	viel CoCl	= 16,3 C.C.	0,0978 Fe.	0,0002
b)	0,098 „	viel NiCl	= 16,4 „	0,0984 „	0,0004
c)	0,098 „	viel CoCl u. AsO_5	= 16,3 „	0,0978 „	0,0002
d)	0,098 „	viel NiCl u. AsO_5	= 16,3 „	0,0978 „	0,0002

3) 1 Grm. *kobalt-* und *nickelhaltige Speise* wurde gelöst, die Lösung verdünnt und titrirt.

1 C.C. Kupferchlorür entsprach 5,9 Mgrm. Fe.

Es wurden verbraucht:

a) 15,6 C.C.
b) 15,6 C.C. } = 9,204 p.C. Fe.

Die Bestimmung durch Gewichtsanalyse ergab = 9,210 p.C. Fe.

4) In gleicher Weise wurde ein Kupferstein mit dem analytisch festgestellten Gehalte von 26,63 p.C. Fe untersucht.

1 C.C. Kupferchlorür entsprach 6,15 Mgrm. Fe.

1 Grm. des Kupfersteins gelöst und titrirt erforderte

a) 43,1 C.C. = 26,50 p.C. Fe
b) 43,0 „ = 26,44 „ „
26,47 Mittel.

Diese Ergebnisse lassen wohl über die Genauigkeit der maassanalytischen Bestimmung des Eisens mittelst Kupferchlorür keinen Zweifel übrig und geben zu ihrer Verwendung nicht allein in der Technik, sondern auch bei wissenschaftlichen Untersuchungen, die beste Hoffnung.

XLVII.
Ueber das Verhalten des Siliciumcalciums und des Siliciummagnesiums zu Stickstoff und über eine neue Oxydationsstufe des Siliciums.

Von
A. Geuther.

(Im Auszuge aus der Jen. Zeitschrift. 2, 2. 1865.)

Man weiss, dass das Silicium im Stande ist in hoher Temperatur sich mit dem Stickstoff zu vereinigen, und das ferner das Magnesium ausgezeichnet ist durch die Leichtigkeit, mit der es sich das Stickgas aneignet und damit Stickstoffmagnesium bildet. Es schien der Mühe werth zu ermitteln, wie sich Verbindungen des Siliciums mit Metallen dem Stickstoff gegenüber verhalten würden, vor Allem auch deshalb, weil das Silicium häufig als dem Kohlenstoff nahe verwandt betrachtet worden ist und dann die Entstehung von Körpern möglich war, welche das Analogon der Cyanmetalle sein würden.

Silicium und Stickstoff.

Versuche über die Bildung von Stickstoffsilicium ergaben, dass das Silicium erst bei einer seinem Schmelzpunkt *)

*) Derselbe liegt nach Deville zwischen dem des Gusseisens und Stahls.

nahen Temperatur befähigt wird sich mit Stickstoff zu verbinden. So schwer auch darnach die Aufnahme des Stickgases vom Silicium erfolgt, so konnte doch vermuthet werden, dass es bei Gegenwart von Metallen leichter geschähe.

II. Siliciumcalcium und Stickstoff.

Zunächst wurde das von Wöhler*) entdeckte Siliciumcalcium angewandt. Nach mehrstündigem Erhitzen einer abgewogenen Menge dieser Verbindung bis zur starken Hellrothgluth im Stickgasstrom hatte dasselbe 5,2 p.C. an Gewicht zugenommen. Aber nur die Oberfläche war verändert, hatte ihren Glanz verloren und ein dunkleres Aussehen erhalten, mit Kalihydrat geschmolzen entwickelte sie Ammoniak. Die darunter liegende Hauptmenge hatte die frühere Farbe und den Glanz unverändert bewahrt und zeigte das Verhalten der ursprünglichen Substanz, indem sie mit Salzsäure leicht gelbes Siliciumoxyd lieferte. Das Resultat der Einwirkung des Stickstoffs ist also, dass sich oberflächlich unter Abscheidung von Silicium etwas Stickstoffcalcium bildet.

III. Siliciummagnesium und Stickstoff.

Die nächste Aufgabe war, eine Methode ausfindig zu machen, nach welcher *Siliciummagnesium* in grösserer Menge und in reinem Zustande erhalten werden konnte. Wöhler**) hat bereits bei der Darstellung der zur Bereitung von Siliciumwasserstoff dienenden Schlacke grauschwarze Metallkugeln beobachtet, welche sehr lebhaft mit Säuren selbstentzündliches Siliciumwasserstoffgas entwickelten und dabei Siliciumoxyd mit oder ohne freies Silicium hinterliessen. An einigen derselben war noch weisses Magnesium sichtbar und aus ihnen konnte durch Behandeln mit Salmiaklösung, welche das Magnesium entfernte, krystallisirtes Siliciummagnesium, freilich nur in sehr geringer Menge, erhalten werden. Ich versuchte zunächst diese Verbindung durch Zusammenschmelzen von Magnesium und Silicium unter

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. **127**, p. 256. Dies. Journ. **92**, 362.
) Annal. d. Chem. u. Pharm. **107, p. 117.

einer Decke von Kochsalz zu erhalten, indess ohne günstigen Erfolg. Anders war das Resultat, als ich an Stelle des Siliciums Kieselfluornatrium anwandte. Das Magnesium reducirte sehr leicht Silicium und dieses vereinigt sich bei der durch die Reduction entstehenden hohen Temperatur mit Magnesium zu der Verbindung. Die bei der Reduction entstehende Hitze ist so bedeutend, dass man, um das explosionartige Sieden des Magnesiums zu vermeiden, wodurch leicht der ganze Tiegelinhalt herausgeschleudert wird, nur geringe Mengen Metall auf einmal anwenden darf. Am zweckmässigsten verfährt man auf folgende Weise. Man bringt auf den Boden eines kleinen hessischen Tiegels etwas pulverförmiges geschmolzenes Kochsalz, schüttet darauf etwa die Hälfte eines innigen Gemisches aus 7 Grm. Kieselfluornatrium und 2½ Grm. Pulver von geschmolzenem Kochsalz, legt darauf 2½ Grm. Magnesium in einem oder mehreren grösseren Stücken und schüttet das übrige Gemisch zu. Man häuft dasselbe um das Magnesium herum so auf, dass letzteres ganz damit bedeckt wird und füllt den dadurch an der Tiegelwand entstehenden Zwischenraum mit Kochsalzpulver aus, mit dem man dann noch das Ganze schwach überschichtet. Nachdem der so bis zur Häfte gefüllte Tiegel in einen vorher mit glühenden Kohlen versehenen angewärmten Windofen gebracht ist, giebt man rasches Feuer. Ist das Reactionsgeräusch vorüber, so lässt man den Tiegel noch 5—8 Minuten im Feuer und rührt nach seiner Herausnahme mit einem thönernen Pfeifenstiel kurze Zeit vorsichtig um, legt sogleich den Deckel wieder auf und lässt bedeckt erkalten. Nicht selten ereignet es sich dabei und fast immer, wenn der Deckel während der ersten Zeit des Erkaltens öfter gehoben wird, dass von der Magnesiumkugel aus sich über die Kochsalzdecke eine traubenförmige Masse erhebt, aus drei Schichten bestehend, einer dicken weissen äusseren von Magnesia, einer geringeren gelben mittleren von Stickstoffmagnesium und einer geringsten innersten schwarzen von Silicium. Das Auftreten des Stickstoffmagnesiums als ein Verbrennungsproduct des Magnesiums bei beschränktem Luftzutritt ist gewiss erwähnenswerth. Es verräth sich seine Gegenwart sogleich deut-

lich durch den Ammoniakgeruch, den es in gewöhnlicher Luft verbreitet. Nach dem Zerschlagen des Tiegels findet man gewöhnlich einen einzigen Regulus, mehr oder weniger mit Siliciummagnesium beladen. Hat man ein oder mehrere derart mit verhältnissmässig viel weissem Metall und wenig bleigrauer Verbindung erhalten, was bei zu langsamem Heitzen wohl eintritt, oder war die Einwirkung so lebhaft, dass sich einzelne mehr siliciumreiche dunklere Kugeln am obern Theil des Tiegels oder am Deckel vorfinden, was bei zu raschem Feuer eintreten kann, so kann man durch neue Schmelzungen die ersteren magnesiumreicheren Kugeln, als Metall betrachtend, oder die anderen siliciumreichern bei einer neuen Bereitung einfach mit zusetzend, richtig gesättigte Reguli erhalten. Dieselben werden nun, durch wiederholtes Kochen mit reinem Wasser und auf mechanische Weise von allen Schlackentheilen gereinigt, mit einer verdünnten Salmiaklösung (etwa 1 Theil bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Lösung auf 4—5 Th. Wasser), welche das Magnesium unter lebhafter Wasserstoffgasentwicklung Bildung von Chlormagnesium und Ammoniak auflöst, behandelt. Die von der äusseren Schicht herstammenden mehr krystallinische Krusten darstellenden Mengen werden als möglicherweise unrein besonders gesammelt. Da der Salmiak und wie es scheint vor allem das freiwerdende Ammoniak auf die Verbindung langsam zersetzend einwirkt, so ist es wohl nöthig die vom Regulus abgefallenen Krystalle von Zeit zu Zeit aus der Flüssigkeit zu entfernen sie wiederholt mit reinem Wasser zu waschen und bei gelinder Wärme zu trocknen, als auch von Zeit zu Zeit die Salmiaklösung zu erneuern. Die erhaltenen Krystalle sind oberflächlich mit Kieselsäure überzogen, können davon aber, mechanisch durch Reiben, Abschlämmen u. s. w. vollkommen befreit werden. Die Ausbeute beträgt etwa 10 p.C. vom angewandten Magnesium.

Sie stellen bleigraue, wahrscheinlich reguläre Octaëder dar, die im Wasser rasch zu Boden sinken; sie entwickeln damit, vorzüglich Anfangs und in der Wärme schwach Wasserstoffgas. Sie werden durch Salmiaklösung in der Kälte langsam, beim Erhitzen ziemlich rasch unter Wasserstoff-

auch wohl Siliciumwasserstoffentwicklung in weisse Kieselsäure umgewandelt. Mit verdünnter Salzsäure zersetzen sie sich schon in der Kälte vollkommen, Wasserstoff, Siliciumwasserstoff und ein weisses, ihre Form beibehaltendes Siliciumoxyd, von dem weiter unten die Rede sein wird, liefernd.

Zur Analyse wurden dieselben in einer Wasserstoffgasatmosphäre mit verdünnter Salzsäure in der Kälte behandelt, die Magnesialösung abfiltrirt und das Siliciumoxyd entweder mit Ammoniak in Kieselsäure verwandelt oder für sich gesammelt, im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet und gewogen.

Die Analysen ergaben die Zusammensetzung des Siliciummagnesiums zu: Mg_5Si_2.*)

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.	IV.
Mg_5	58,8	57,8	56,8	58,0	57,1
Si_2	40,2	29,1	27,7	28,8	27,3
		(13,1)	(15,5)	(13,2)	(15,6)
	100,0				

Wöhler hat die von ihm erhaltene geringe Menge dieser Verbindung ebenfalls analysirt und 52,9 p.C. Magnesium und 30,6 p.C. Silicium als Kieselsäure, in Summa 47,1 p.C. Silicium gefunden und daraus die Formel: Mg_2Si für die Verbindung abgeleitet. Die von ihm analysirte Substanz ist aber nicht ganz rein, sondern kieselsäurehaltig gewesen, da die Kugeln „so lange mit Salmiaklösung behandelt worden waren, als der Rückstand noch Wasserstoff entwickelte," und da, wie oben erwähnt in Berührung mit Salmiak die Verbindung unter Verlust von Magnesium sich mit einer Kieselsäureschicht überzieht, welche nur durch Reiben entfernt werden kann. Daraus erklärt sich der geringere Magnesiumgehalt und der grössere Kieselsäuregehalt, den Wöhler gefunden hat.

Ich erwähne hier sogleich noch ein zweites krystallisirtes Product der Einwirkung von Magnesium auf Kieselfluornatrium, das sich in der Schlacke findet und nach dem Auskochen derselben mit Wasser zurückbleibt. Es ist das

*) Si = 21.

eine in Würfeln (meist hohl, wie beim Kochsalz) krystallisirte Doppelverbindung: NaFl,2MgFl, welche man auch erhält, wenn man Chlormagnesium mit einem Ueberschuss von Fluornatrium und Kochsalz zusammenschmilzt und welche im amorphen Zustande Ch. Tissier beim Kochen von Magnesia mit Fluornatrium erhalten hat. Die nach dem Auslaugen der Schlacke bleibenden Krystalle sind noch durch freies Silicium verunreinigt, was leicht beim Behandeln mit einem Gemisch von Flusssäure und Salpetersäure verschwindet. So gereinigt wurden dieselben fein gerieben mit conc. Schwefelsäure zur Analyse aufgeschlossen. Hr. Dr. Alsberg fand darin 21,6 p.C. Natrium und 23,0 p.C. Magnesium; in einer anderen Portion 23,7 p.C. Magnesium.

	Berechnet.	Gefunden.	
Na	22,1	21,6	—
Mg_2	23,1	23,0	23,7
Fl_3	54,8	—	—
	100,0		

Die Einwirkung des Stickgases auf das Siliciummagnesium wurde in derselben Art vorgenommen, wie beim Siliciumcalcium, es wurde die Hitze langsam vermehrt und zuletzt bis zum starken Glühen gesteigert. Nachdem im Stickgasstrom erkaltet war, fand sich an Stelle der bleigrauen Siliciummagnesiumkrystalle eine schwarze Masse, die sich wie ein Gemenge von Silicium und Stickstoffmagnesium verhielt. An feuchter Luft bildete sie Ammoniak, mit Wasser zusammengebracht erhitzte sie sich unter Bildung von viel Ammoniak und Magnesia, welche letztere durch verdünnte Säuren ohne Gasentwicklung aufgelöst wurde, unter alleiniger Zurücklassung des im Ansehen unverändert bleibenden Siliciums. Es fand also auch hier nicht die Bildung eines Stickstoffsiliciummetalls statt, sondern auch nur die Bildung von Stickstoffmetall unter Entbindung des Siliciums.

Diese negativen Resultate bestätigen nur das, was Wöhler und Deville bei Gelegenheit ihrer Untersuchungen über das Bor ausgesprochen haben, dass dieses nämlich dem Kohlenstoff näher steht, als das Silicium. Noch erwähne ich hier eines Versuchs, ein *Bormagnesium* durch Einwirkung von Magnesium auf Borfluornatrium zu erhalten. Es

findet in der Glühhitze Einwirkung statt und ohne bemerkbare Reaction wird Bor reducirt, dasselbe vereinigt sich aber nicht mit dem Magnesium, es findet sich auch nur in der äusseren Schicht des Regulus und bleibt beim Auflösen desselben in Salmiak als schwarzes amorphes Pulver zurück

IV. Siliciumoxyd aus Siliciummagnesium.

Wöhler fand, dass das Siliciummagnesium sich mit Salzsäure unter Entwicklung von Wasserstoff und Siliciumwasserstoff umsetzt in ein weisses Siliciumoxyd, dessen Zusammensetzung nicht näher untersucht ist. Zu seiner Darstellung wurde das Siliciummagnesium in einem Kölbchen mit etwas Wasser übergossen, dann ein Röhrchen, nach Art der Kohlensäurebestimmungsapparate, gefüllt mit concentrirter Salzsäure, deren Oberfläche mit einer dünnen Wasserschicht bedeckt war, in dasselbe gestellt und durch den mit 2 Röhren (wovon die eine bis in das obere Drittheil des Kolbenbauches reichte) versehenen Kork mit Wasserstoff vollkommen erfüllt. Nun wurde durch Neigung des Apparates von Zeit zu Zeit etwas Salzsäure aufliessen gelassen. Es trat lebhafte Gasentwicklung und allmählich stärker werdendes Schäumen unter beträchtlicher Erwärmung ein, welche letztere durch Abkühlen mit kaltem, am besten Eiswasser, zu verhindern gesucht wurde. Das austretende Wasserstoffgas fängt bald an zu rauchen und entzündet sich darauf von selbst, mit rother Flamme unter Bildung von Kieselsäure und etwas Silicium verbrennend. Beim Erhitzen des Wegleitungsrohrs der Gase wird eine Menge amorphes Silicium abgeschieden. Hat die Gasentwicklung im Innern des Kölbchens auch bei neuem Zufluss von Säure aufgehört und hat die Substanz ein nahezu weisses Aussehen angenommen. so lässt man noch etwa 2 Stunden dieselbe mit der überflüssigen Säure in Berührung unter steter Abkühlung von Aussen und fortgesetztem Hindurchleiten von Wasserstoff. Schliesslich filtrirt man ab, wäscht mit eiskaltem Wasser aus, wobei häufig durch Zerplatzen kleiner Schaumbläschen, welche nicht durch Bewegung oder Berührung zum Zerbersten gebracht werden können, eine Entzündung ihres gasförmigen Inhalts erfolgt, presst das

Filter gelinde zwischen Papier und bringt es dann sogleich ausgebreitet über Schwefelsäure unter die Glocke der Luftpumpe.

Das so erhaltene Siliciumoxyd ist, bei Anwendung von reinem Siliciummagnesium, vollkommen weiss, hat die octaëdrische Gestalt des letzteren beibehalten und sinkt im Wasser leicht unter. Unter dem Mikroskop bei durchfallendem Lichte betrachtet ist es durchsichtig, bei auffallendem Lichte stark glasglänzend. Es besitzt alle die von Wöhler für weisses Siliciumoxyd angegebenen Eigenschaften: es entwickelt mit Alkalien schäumend Wasserstoffgas, es verbrennt bei starkem Erhitzen in der Luft unter Erglühen zu Kieselsäure und unter Abscheidung von etwas amorphem Silicium, im Röhrchen erhitzt liefert es mehr des letzteren neben einem an der Luft rauchenden Gase, desgleichen beim Erhitzen im Wasserstoffgas, mit salpetersaurem Silberoxyd übergossen wird es sogleich braunschwarz. Es verträgt eine ziemlich hohe Temperatur ohne Veränderung. Der concentrirten Schwefelsäure gegenüber verhält es sich, wie Silicon, es kann damit ohne Veränderung gekocht werden, sogar beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure wird es, wenn überhaupt, nur langsam oxydirt, gleich dem Silicon.

Die Analyse des Oxyds wurde in der Art ausgeführt, dass zur Wasserstoffbestimmung dasselbe mit feinem Kupferoxyd gemischt nach Art der organischen Elementaranalyse verbrannt, zur Siliciumbestimmung dasselbe mit Hülfe von Alkalien in Kieselsäure übergeführt wurde.

Diese Analysen zeigten unbedingt auf das Hydrat eines Bioxyds von Silicium, nur schienen sie in Zweifel zu lassen, ob demselben die Formel: $3SiO_2,2HO$ oder $4SiO_2,3HO$ zukomme.

Berechnet nach der Formel. $3SiO_2, 2HO$		Gefunden. I.		II.	III.*)	Berechnet nach der Formel $4SiO_2,3HO$
Si	48,8	46,7	—	48,3	48,3	48,0
H	1,6	2,0	2,1	1,9	1,8	1,7
O	49,6	—	—	—	—	50,3
	100,0					100,0

*) Die Substanz II. und III. ist das bei der Analyse des Siliciummagnesiums II. und III. erhaltene Oxyd.

Während dieser Analysen hatte sich die ausserordentlich hygroskopische Natur des Siliciumoxyds mehrfach gezeigt und diese ist es jedenfalls, welche bei der Analyse I, obwohl die Substanz vorher auf 170° erhitzt worden war und obwohl sie den niedrigsten Siliciumgehalt besitzt, den gefundenen hohen Wasserstoffgehalt bedingte. Die Wasseraufnahme muss während des Umfüllens der Substanz aus dem Trockenrohr in die anderen Gefässe erfolgt sein.

Es hatte sich ferner bei einer Darstellung des Oxyds, bei welcher die Abkühlung während der Darstellung nicht besonders gut war und bei der das enstandene Oxyd eine Nacht über in Zimmertemperatur mit dem sauren Wasser zusammenblieb, gezeigt, dass es dadurch eine bedeutende Veränderung in seiner Zusammensetzung erlitten hatte, indem es silicium- und wasserstoffärmer (es enthielt nur 47,5 p.C. und 1,4 p.C.) aber sauerstoffreicher geworden war*). Während der Analysen von diesem unreinen Oxyd hatte sich ferner herausgestellt, dass dasselbe ohne jegliche Veränderung bis auf 130° und darüber auch in der Luft erhitzt werden kann, wie das auch Wöhler von dem aus Chlorür erhaltenen Oxyd angiebt, welches eine Temperatur bis 300° ohne Veränderung verträgt.

Alle diese Erfahrungen wurden nun bei der Darstellung und Analyse einer neuen Oxydmenge aus einem vollkommen reinen Siliciummagnesium (IV. s. oben) auf das Sorgfältigste benutzt. Während der Darstellung, welche nur 4 Stunden in Anspruch nahm, war jede Erwärmung über 0° vermieden worden, beim Abfiltriren wurde der vorhandene Schaum sorgfältig von dem schwereren Oxyd getrennt und nach dem Abpressen mit Papier sogleich die Trocknung des ausgebreiteten Filters über Schwefelsäure im leeren Raum in einem, nur einige Grade über 0° warmen Zimmer bei Abschluss des Lichtes vorgenommen. Es war blendend weiss.

---

*) Dasselbe entwickelte auch mit Kalilauge weniger Wasserstoffgas, als das später dargestellte reine Oxyd, etwa nur ⅗ soviel als dieses, nämlich 1,4 p.C.

Die Analyse ergab für das reine Oxyd die einfache Formel: $2SiO_2,HO$.

	Berechnet.	Gefunden.	Entwickelter Wasserstoff: Berechnet.	Gefunden.
Si_2	50,6	50,5		
H	1,2	1,5	2,4 p.C.	2,4 p.C.
O_5	48,2	—		
	100,0			

V. Die übrigen Siliciumoxyde.

Es entsteht nun die Frage, in welchem Zusammenhange steht dieses Oxyd mit den übrigen Siliciumoxyden und zunächst mit dem von Wöhler auf 2 verschiedene Weisen erhaltenen weissen Oxyd? Wie verhält es sich mit der Identität dieser beiden letzteren, des aus dem Chlorür und des aus dem Silicon entstandenen, welche Wöhler *) anzunehmen geneigt ist.

Von einer Identität unseres Oxyds mit dem aus Silicon erhaltenen *Leukon* Wöhler's kann keine Rede sein, das letztere ist, obgleich es auch weiss aussieht und sich im Allgemeinen dem unseren analog verhält, doch viel silicium- und wasserstoffreicher. Mit dem analogen Verhalten ist aber nicht der geringste Beweis für die Identität beider geliefert, so wenig unser Oxyd und das Leukon in ihrem chemischen Verhalten differiren, differiren auch das Silicon und das Leukon. Gesetzt, ersteres hätte nicht eine *orange*, sondern gleichfalls eine *weisse* Farbe, so würde man daraus doch keineswegs zu schliessen berechtigt sein, in beiden sei nur eine, sehr siliciumreiche Oxydationsstufe vorhanden, nur sei im Leukon (und dann auch in unserem Oxyd) dieselbe mit Kieselsäure gemengt. Es würde dieser Schluss so unrichtig sein können, wie er es in der Wirklichkeit auch ist. Eine Probe freilich müssen solche in ihren Eigenschaften nahe verwandte Oxydationsstufen, abgesehen von dem stöchiometrisch einfachen Verhältnisse ihrer Bestandtheile, bestehen, die nämlich, dass sie mit der *gleichen Zusammensetzung* unter Umständen, welche keine Zersetzung bedingen aus *verschiedenen* Verbindungen *entstehen*. Das ist nicht der

*) Annal. d. Chemie u. Pharm. 127, p. 269.

Fall bei Leukon und unserem Oxyd, es ist aber der Fall bei dem von Wöhler aus Silicium und Chlorwasserstoff erzeugten Oxyd und dem unsrigen aus Siliciummagnesium, wenigstens, was das am sichersten zu bestimmende Element, das Silicium, anlangt. Trotz des bedeutend differirenden Wasserstoffs (circa 1 p.C.) bin ich doch keinen Augenblick zweifelhaft zu erklären:

1) Dass das von Wöhler bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Silicium erhaltene Oxyd der Hauptsache nach das nämliche ist, wie das aus Siliciummagnesium entstandene und

2) dass das aus dem Silicon entstehende Oxyd nicht identisch ist mit dem aus Silicium und Chlorwasserstoff erzeugten.

Was den Wasserstoff anlangt, so zeigen die oben mitgetheilten Bestimmungen von offenbar gleichen Producten, wie verschiedenartig und zwar viel zu hoch derselbe gefunden werden kann, wenn man nicht die äusserste Vorsicht (blosses Trocknen in höherer Temperatur genügt nicht, wenn nicht der sorgfältigste Abschluss von jeglicher Berührung mit feuchter Luft vermieden wird) anwendet. Was die Analysen Wöhler's anlangt, so heisst es dort*): „den Siliciumgehalt bestimmten wir aus der Kieselsäuremenge, die eine gegebene, bei 150° getrocknete Quantität bei der Oxydation lieferte; der Wassergehalt wurde nach Art einer organischen Analyse durch Glühen mit Kupferoxyd und Ansammlung des Wassers in einem Chlorcalciumrohr bestimmt.“ Daraus geht nicht hervor, das auch die zur Wasserstoffbestimmung angewandte Substanz bei 150° getrocknet worden, zum wenigsten, dass sie sogleich, ohne erst wieder mit feuchter Luft zusammenzukommen, in das Verbrennungsrohr, also von Rohr zu Rohr, gebracht worden ist. Und die aus Silicium und Chlorwasserstoff erhaltene Substanz muss, da sie ein äusserst lockeres Pulver darstellt noch einen höheren Grad von hygroskopischer Natur besessen haben, als die unsere. Die grosse Uebereinstimmung

*) Annal. d. Chemie u. Pharm. 104, p. 104.

in dem für erstere gefundenen Wasserstoff beweist nur, dass alle Bestimmungen unter gleichen Verhältnissen ausgeführt worden sind.

Die von Wöhler früher für dieses Oxyd aufgestellte Formel: $Si_2O_3,2HO$ basirt auf dem *hohen* Wasserstoffgehalt, die gefundenen Siliciummengen stimmen gleich gut mit beiden Formeln.

Kommt diesem Oxyd aber auch die Formel: $2SiO_2,HO$ zu, so muss natürlich auch dem Chlorür, Bromür und Iodür eine entsprechende zukommen und zwar: $2SiCl_2,HCl$ u. s. w. Vergleicht man nun die von Wöhler gefundenen analytischen Resultate mit den Werthen dieser Formeln, so ergiebt sich gleichfalls die beste Uebereinstimmung im Siliciumgehalt und dem Gehalt an Halogenen, ja bei letzterem noch eine bessere als mit den früheren Formeln. Eine Zusammenstellung wird diess am besten zeigen:

Oxyd.

	$2SiO_2,HO$ Berechnet.	$Si_2O_3,2HO$ Berechnet.
Si	50,6	50,0
H	1,2	2,4
O	48,2	47,6
	100,0	100,0

Wöhler fand:

	a.	b.	c.	d.	e.
Si	50,98	50,99	49,6	52,8	52,5
H	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4

Chlorür.

	$2SiCl_2,HCl$ Berechnet.	$Si_2Cl_3,2HCl$ Berechnet.
Si	19,0	19,0
H	0,5	0,9
Cl	80,5	80,1
	100,0	100,0

Wöhler fand:

Si	19,30	18,98
Cl	81,26	80,70

Bromür.

	$2SiBr_2,HBr$ Berechnet.	$Si_2Br_3,2HBr$ Berechnet.	Wöhler fand:
Si	9,5	9,5	8,6
H	0,2	0,4	—
Br	90,3	90,1	—
	100,0	100,0	

	$2SiI_3,HI$ Berechnet.	Jodür. $Si_2I_3,2HI$ Berechnet.	Wöhler fand: a.	b.
Si	6,2	6,2	6,22	5,59
H	0,1	0,3	—	—
I	93,7	93,5	—	94,11
	100,0	100,0		

Diese Thatsachen scheinen mir die Belege für die oben ausgesprochene Ansicht zu enthalten. Dass an ein Gemenge von Kieselsäure und Leukon in dem Oxyd aus Silicium und Chlorwasserstoff nicht zu denken ist, scheint mir hervorzugehen:

1) aus der Constanz der Zusammensetzung bei diesem Product überhaupt,

2) aus der Thatsache, dass das Product einmal trocken bis auf 300⁰ erhitzt werden kann, ohne Gewichtsveränderung. Wäre Kieselsäure beigemengt, was der Zusammensetzung nach dann in reichem Maasse der Fall sein müsste so würde, da sie natürlich nur als Hydrat vorhanden wäre, nothwendig eine bedeutende Wasserabgabe*) erfolgen müssen; und

3) aus der ihm ganz entsprechenden Zusammensetzung der Chlor-, Brom-, und Jodverbindungen. Ein Siliciumtrijodid ist noch gar nicht bekannt.

Für das aus dem Siliciummagnesium dargestellte Oxyd, welchem keine andere Zusammensetzung zukommen kann, als $2SiO_2,HO$ und dessen damit bewiesener Selbstständigkeit als Oxydationsstufe, ist es natürlich ganz gleichgültig, mag man der oben ausgesprochenen Ansicht im Betreff des aus dem Silicium und Chlorwasserstoff erzeugten Oxyds, beipflichten oder nicht.

Was ist nun aber das *Leukon* Wöhler's? Diese Frage ist schon von Th. Scheerer**) beantwortet worden: es ist ein Siliciumoxydhydrat, zusammengesetzt nach der einfachen Formel: SiO,HO.

---

*) Vergl. Doveri, Annal. d. Chem. u. Pharm. **67**, p. 356; Fuchs ebend. **82**, p. 119 und Fremy, Jahresber. f. 1853, p. 350.

) Dies. Journ. **91, 431.

	Berechnet.	Wöhler fand:	
Si	55,3	55,07	56,05
H	2,6	—	2,7
O	42,1	—	—
	100,0		

So gut ein dem Siliciumbioxydhydrat entsprechendes Chlorür existirt, eben so gut kann ein dem Siliciummonoxydhydrat entsprechendes Siliciumchlorür: $SiCl,HCl$ existiren. Es sind Thatsachen bekannt, welche seine Existenz sehr wahrscheinlich machen.

Unter den Oxydarten nämlich, welche Wöhler durch Ueberleiten von Chlorwasserstoff über Silicium im vorgeschlagenen Wasser erhielt, sind einige ausgezeichnet gewesen durch ihren grösseren Siliciumgehalt, durch die Lebhaftigkeit ihres Verbrennens beim Erhitzen an der Luft und durch die Menge des sich dabei abscheidenden Siliciums. Vorzüglich war es das Oxyd, welches bei Anwendung von amorphem Silicium in grosser Menge erhalten worden war, während gleichzeitig fast gar kein (kaum ein Tropfen) flüssiges Siliciumchlorür in dem bis zu 15^0 abgekühlten U-Rohr gebildet wurde*). Wöhler schloss daraus auf die Existenz eines zweiten, viel flüchtigeren Chlorürs. Die Annahme, dass ein nach der Formel: $SiCl,HCl$ zusammengesetztes Chlorür flüchtiger sei, als ein solches von der Formel: $2SiCl_2,HCl$ hat, denke ich, nichts Auffallendes.

Wenn nun so neben einem *einfach* zusammengesetzten *Bioxydhydrat* ein *einfach* zusammengesetztes *Monoxydhydrat* des Siliciums existirt, vorausgesetzt natürlich, dass man Si 21 und nicht 14 annimmt, so fragt es sich endlich, ist es nicht möglich auch eine einfache Formel für das *Silicon* zu gewinnen. Auch diess hat, denke ich, keine Schwierigkeiten. Bei dem Versuch, eine Formel für das Silicon aufzustellen, wird zunächst die Annahme gemacht werden müssen, dass unter den von Wöhler analysirten verschiedenen Portionen diejenigen als die reinsten zu betrachten seien, welche den höchsten Siliciumgehalt ergeben haben. Es ist das nur eine ganz in der Natur der Sache begründete An-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. **104**, p. 105—107.

nahme, da jede Veränderung, welche das Silicon erfährt, seinen Siliciumgehalt vermindert, das Licht schon verwandelt es ja vollkommen in Leukon. Ferner wird bei dem Wasserstoff wohl auch vermuthet werden dürfen, und zwar mit ziemlicher Sicherheit, da das Silicon ein Trocknen bei höherer Temperatur nicht gestattet, dass derselbe durch die Analysen etwas zu hoch und zwar mehr als gewöhnlich, gefunden worden ist. Leider liegt keine Wasserstoffbestimmung der siliciumreichsten Arten des Silicon vor.

In Berücksichtigung dieses glaube ich mit ziemlicher Sicherheit dem *Silicon* die einfache Formel: Si_2O,HO beilegen zu können.

Berechnet.		Wöhler fand:					
Si	71,2	67,13	67,78	68,48	68,27	70,75	70,64
H	1,7	2,48	2,55	2,39	—	—	—
O	27,1	—	—	—	—	—	—
	100,0						

Ob diesem *Semioxydhydrat* des Siliciums ein Chlorür entspricht, ist bis jetzt nicht bekannt, man wird indessen versucht eine Beobachtung Wöhler's*), dahin zu deuten, die nämlich über ein gegen 90° siedendes Chlorür, dessen Dampf mit Luft gemengt sich beim Erwärmen entzündet und mit rother Flamme unter Abscheidung von viel Silicium abbrennt. Freilich könnte gegen eine solche Beziehung die Thatsache angeführt werden, dass dieses hochsiedende Chlorid an der Luft „*weissere*“ Nebel, als das gewöhnliche Chlorür bildete, während das ihm entsprechende Oxydhydrat doch orange gefärbt ist; indessen kann dabei wieder auf eine andere Thatsache hingewiesen werden**), dass nämlich *verdünnte* kalte Salzsäure das Kieselcalcium nicht in einen orangefarbenen, sondern in einen farblosen, aus durchsichtigen, perlmutterglänzenden Blättchen bestehenden Körper verwandelt, der ganz andere Eigenschaften, als die *weissen* Oxyde besitzt, der sich nämlich nach dem Trocknen im leeren Raume bei Zutritt der Luft entzündet, oder, wenn er durch etwas beigemengtes Silicon gelblich erscheint und

---

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. **104**, p. 108.
) Ebend. **127, p. 271.

nicht mehr nach dem Trocknen an der Luft sich von selbst entzündet, doch beim Erwärmen an einer Stelle sich zu entzünden beginnt und von selbst fortbrennt mit Hinterlassung brauner Kieselsäure, der überhaupt beim Erhitzen eine viel reichlichere Menge Siliciumwasserstoff entwickelt (also wasserstoffreicher sein muss, als das Silicon und Leukon) und dessen Analyse 54,88 p.C. Silicium ergeben hat. Die Deutung, dass derselbe ein an Hydratwasser reicheres Semioxyd als das Silicon und daher farblos sei, ist wohl zulässig ($Si_2O,3HO$ z. B. verlangt 54,54 p.C. Silicium).

Mag dem auch sein, wie ihm wolle, in dem *Silicon*, dem *Leukon*, dem aus *Siliciummagnesium* entstehenden *Oxyd* und der *Kieselsäure* haben wir eine vollkommene und so einfache Oxydationsreihe des Siliciums:

$$Si_2O;\ SiO;\ SiO_2;\ SiO_3,$$

dass die Frage nach der Zusammensetzung der Kieselsäure, oder richtiger die Frage nach dem Mischungsgewicht des Siliciums als entschieden beantwortet anzusehen ist*).

Kehren wir nun noch einmal zurück zur Zersetzung des Siliciummagnesiums mit Chlorwasserstoffsäure und fragen wir nach der Umsetzungsgleichung. Aus der Analyse des Siliciummagnesiums ergiebt sich, dass nur $\frac{2}{3}$ vom Siliciumgehalte der Verbindung zur Bildung von Siliciumoxyd verwandt werden (nämlich etwa 27 p.C.), während $\frac{1}{3}$ des Siliciums als Siliciumwasserstoff sich verflüchtigt (nämlich etwa 13,5 p.C). Da nun die Zusammensetzung der Verbindung Mg_3Si_2, und die Formel des entstehenden Siliciumoxyds Si_2O_4,HO ist, so entsteht die Frage, warum denn überhaupt nicht gleich der ganze Siliciumgehalt zu Oxyd unter einfacher Wasserstoff-

*) Bei Si = 14 würde die obige Oxydationsreihe sein:

$$Si_3O;\ Si_3O_2;\ Si_3O_4;\ SiO_2.$$

[Zu den Thatsachen, welche Scheerer diess. Journ. **91**, 415 zur Begründung der Formel SiO_3 für die Kieselsäure angeführt hat, sind durch Heldt's Studien über die Cemente (diess. Journ. **94**, 129 und 157) auch noch die beiden von Heldt dargestellten Verbindungen $\dot{C}a\dddot{S}i_2+2\dot{H}$ und $\dot{M}g\dddot{S}i_2+2\dot{H}$ hinzugetreten. D. Red.]

gasentwicklung wird. Es scheint mir diess nur unter folgenden 2 Voraussetzungen erklärlich, nämlich

1) dass der Siliciumwasserstoff die Zusammensetzung H_3Si_2 hat, und

2) dass sich unser Siliciummagnesium wie eine Verbindung zweier Siliciummagnesium: Mg_3Si und Mg_3Si_2 verhält ($3Mg_5Si_2 = 4Mg_3Si + Mg_3Si_2$), von denen die erstere nur zur Bildung von Siliciumoxyd, die andere nur zur Bildung von Siliciumwasserstoff Veranlassung giebt.

Dass eine magnesiumärmere Verbindung es ist, welche Siliciumwasserstoff liefert, folgt daraus, dass bei sehr lebhafter Reduction (z. B. wenn 3 oder 3½ Grm. Magnesium auf einmal angewandt werden, wobei ein Theil leicht aus dem Tiegel geschleudert werden kann) kleinere Kugeln erhalten werden von dunklerem Aussehen und ohne jede Spur freies Magnesium, welche zerdrückt mit Säure übergossen augenblicklich und ausserordentlich lebhaft selbstentzündliches Gas entwickeln, ohne erhebliche Mengen Siliciumoxyd zu hinterlassen. So verhalten sich auch häufig die äusseren Schichten sehr siliciummagnesiumreicher Reguli. Zuweilen sind aber die erhaltenen Kugeln so wenig magnesiumreich noch überhaupt, dass sie als fast reines Silicium betrachtet werden können, denn dann entwickeln sie weder mit Salmiaklösung noch mit Salzsäure irgend beträchtliche Mengen Gas. Diese Erfahrungen bestätigen nur das, was Wöhler*) schon bei der Untersuchung der kleinen metallischen Kugeln, welche er aus der zur Darstellung von Siliciumwasserstoff dienenden Schlacke ausgesucht hat, beobachtete. Es wird wahrscheinlicherweise sehr schwer sein die Verbindung, welche durch Umsetzung mit Säuren Siliciumwasserstoffgas allein liefert, für sich zu erhalten und es wird deshalb vorläufig jede Beobachtung und jeder mögliche Schluss, welche einen Fingerzeig für die Zusammensetzung des Siliciumwasserstoffs geben können, sorgfältig zu verzeichnen sein.

---

*) Annal d. Chem. u. Pharm. 107, p. 117.

XLVIII.
Notizen.

1) Ueber das Indium

hat Herr Prof. Schrötter der Wiener Akademie einige Mittheilungen gemacht, aus welchen wir nach dem Anzeiger der Wiener Akademie Folgendes ausheben.

Die Lage der beiden charakteristischen Linien des Indiums wurde durch unmittelbare Vergleichung des Indiumspectrums mit dem der Sonne bestimmt. Jenes wurde auf die bekannte Art mittelst der Ruhmkorff'schen Inductionsspirale und eingeschalteten Leidnerflaschen erzeugt. Es stellte sich heraus, dass die prächtige blaue Indiumlinie mit keiner dunklen Linie des Sonnenspectrums coïncidirt, dass somit nach Kirchhoff's scharfsinniger Deduction in der Sonnenatmosphäre kein Indium enthalten ist. Diese blaue Linie entspricht nach der Kirchhoff'schen Bezeichnung genau der Zahl 2523. Die zweite violete Indiumlinie liegt zwischen *G* und *H*, also in dem Theile des Spectrums, der von Kirchhoff nur zum Theil gemessen wurde; sie coïncidirt mit einer starken Fraunhofer'schen Linie, die auch auf der Photographie des Sonnenpectrums von Rutherfurd (siehe Anzeiger Nr. 18 vom 13. Juli) sehr scharf ausgedrückt ist. Um die Lage dieser Linie näher zu bestimmen, wurden, nachdem die drei 60gradigen Prismen des Apparates für die Linie *G* (2854,8) in die Minimalstellung gebracht waren, mittelst der Mikrometerschraube die Distanzen der drei bekannten Linien (2721), (2670), (2574) gemessen. Hieraus ergab sich der Werth einer Umdrehung der Mikrometerschraube in Millimetern. Wurde nun in gleicher Weise von *G* bis zur violeten Indiumlinie und bis zu den Linien *H* und *H'* streckenweise gemessen, und immer wieder die Minimumstellung der Prismen eingehalten, so ergab sich, dass nach der Kirchhoff'schen Skala der violeten Indiumlinie nahezu die Zahl 3265,8, der Linie *H* die Zahl 3582 und der Linie *H'* die Zahl 3677 entspricht. Nahe dasselbe Verhältniss in den Distanzen stellt sich auch

heraus, wenn man die Lage der genannten Linien in der Rutherfurd'schen Photographie des Sonnenspectrums misst

Ausser den beiden angeführten Linien war im Spectrum des Indiums noch eine Anzahl anderer Linien sichtbar, die jedoch theils den Gasen der Atmosphäre, theils dem Eisen und dem Zinke angehören, von denen, wie es scheint noch Spuren in dem verwendeten Indium enthalten waren, worüber spätere Versuche Aufschluss bringen werden.

Obwohl die neueste Bestimmung des Indiumäquivalentes von C. Winkler der Wahrheit ziemlich nahe kommen dürfte, so schien es doch nicht überflüssig, auch noch auf einem andern Wege die Grösse desselben zu ermitteln. Ich wählte hiezu das Schwefelindium, welches die für den angegebenen Zweck sehr günstige Eigenschaft besitzt, sich, wie ich gefunden habe, durch Hydrochlor schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Schwefelwasserstoff vollständig in Indiumchlorid umzuwandeln. Dieses kann, obwohl höchst hygroskopisch, unter Beobachtung gewisser Vorsichten doch genau gewogen werden, und überdiess lässt sich der Schwefelgehalt zur Controle genau bestimmen, indem man das entweichende Schwefelwasserstoffgas durch eine Eisenoxydlösung leitet und die dadurch gebildete Menge des Eisenoxyduls durch Titriren bestimmt. Das Schwefelindium wird, gegen die bisherigen Angaben, aus jeder gehörig verdünnten und nur wenig freie Säure enthaltenden Indiumlösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, und seine Farbe ist von der des Schwefelkadmiums nicht zu unterscheiden. Ueberhaupt zeigt das Indium die grösste Aehnlichkeit in allen seinen Beziehungen mit dem Kadmium, neben welchem es, seinem elektrischen Verhalten nach, als elektronegativ zu stehen kommt. Die Angaben über die numerischen Bestimmungen sind noch nicht zum Abschlusse gelangt.

2) Der Parisit von Neugranada

ist von A. Damour und H. Deville (Compt. rend. t. **59**, p. 270) namentlich deswegen nochmals analysirt worden, um die Mengen des Cers, Lanthans und Didyms darin einzeln zu bestimmen, da Bunsen, welcher dieses Mineral zuerst analysirte (Ann. d. Chem. und Pharm. **53**, 147) diese Metalle nicht trennte.

Die Verf. fanden physikalische und chemische Eigenschaften des Minerals ganz so wie sie Bunsen angegeben hat. Das zur Analyse verwendete Mineral wurde durch Digestion mit Essigsäure von dem kohlensauren Kalk, in welchem sich das Mineral findet, befreit, dann durch kalte Salpetersäure die Carbonate von Cer, Lanthan und Didym ausgezogen. Dabei blieb ein schuppiges Pulver zurück, das aus den Fluorüren von Calcium und Cer bestand und behufs der Analyse durch Schwefelsäure zersetzt wurde.

Aus der salpetersauren Lösung wurden durch Kali die Oxydhydrate der Metalle gefällt, gewaschen und in concentrirter Kalilösung vertheilt, während man Chlor einleitete; Lanthan und Didym lösten sich dabei wieder auf, Cer blieb ungelöst und wurde aus seiner salzsauren Lösung durch oxalsaures Ammoniak gefällt und als Ce_3O_4 gewogen. Auch La und Di sowie eine vorhandene Spur von Ca wurden durch oxalsaures Ammon aus der chlorhaltigen Lösung gefällt, geglüht, gewogen und dann durch verdünnte Salpetersäure La und Di gelöst, während ein wenig Ce zurückblieb. Behufs der Trennung des Ca, Di und La schlugen die Verf. folgendes neue Verfahren ein. Die salpetersaure Lösung wurde mit Ammoniak übersättigt, wobei Ca in Lösung bleibt und nachher als oxalsaurer Kalk bestimmt wird, freilich enthält er immer noch etwas La und Di. Das abfiltrirte Didym- und Lanthanoxyd wurden wieder in Salpetersäure gelöst, dann zur Trockne verdampft und die rosafarbene Masse während einiger Minuten in einer Schale mit flachem Boden auf 400—500° erhitzt, wobei sie schmilzt und salpetrige Dämpfe entwickelt.

Die geglühte Masse wurde mit warmem Wasser behandelt, wobei grauweisse Flocken (ohne salpetersaures

Didym) ungelöst blieben, die Lösung einige Stunden der Ruhe überlassen, dann gekocht und filtrirt. Die Lösung war schwach rosafarben und es musste mit ihr dreimal dieselbe Operation wiederholt werden, ehe sie farblos, also frei von basisch salpetersaurem Didym war. Die Lösung des salpetersauren Lanthans wurde eingedampft, der Rückstand stark geglüht und gewogen und ebenso wurde das durch Glühen des Didymsalzes erhaltene Didymoxyd gewogen.

Diese Methode gründet sich darauf, dass das salpetersaure Didym durch Glühen leichter zersetzt wird als das Lanthansalz und dass das Didym dabei das von Marignac beschriebene basisch salpetersaure Salz $(DiO)_4NO_5+5HO$ bildet.

Man darf aber das Gemenge beider Salze nicht zu stark erhitzen und nicht mit zu grossen Quantitäten auf einmal operiren, weil sonst leicht unvollständige Zersetzung stattfindet. Das zuerst abgeschiedene Didymoxyd giebt mit Schwefelsäure rosafarbene Krystalle mit einer Spur von weissen Nadeln, die schwefelsaures Lanthan zu sein scheinen; die letzten Portionen Didym geben ein weniger gefärbtes Sulfat und die oben erwähnte farblose Lösung liefert mit Schwefelsäure farblose, schiefe rhombische Prismen von völlig reinem Lanthansulfat.

Wie man sieht, liefert diese Methode etwas zu viel Didym, also zu wenig Lanthan und zwar wie die Verf. mit gewogenen Gemengen fanden 5—6 p.C. zu viel Didymoxyd. Die Methode giebt also nur annähernde Werthe.

Ferner machen die Verf. darauf aufmerksam, dass das bis zur lebhaften Rothgluht erhitzte Lanthanoxyd sich in kaltem concentrirten salpetersauren Ammoniak leicht unter Ammoniakentwicklung löst, während die Auflösung des ebenso behandelten Didymoxyd etwas langsamer erfolgt, also auch dieses Verhalten kein Mittel zur Trennung beider Oxyde an die Hand giebt.

Zur Bestimmung der Kohlensäure im Parisit wurde feines Pulver desselben im Stickstoffstrom lebhaft roth geglüht, wobei die Fluorüre nicht zersetzt werden.

Bei Bestimmung des Wassers durch Glühen des feinen

sowohl als des gröblichen Pulvers in einem verschlossenen mit Röhre versehenen Platinapparat und Auffangen des Wassers in einer gewogenen Röhre wurden kaum wägbare Spuren davon gefunden. Bunsen fand 2,5 p.C. Wasser. Nun beobachteten aber die Verf. in einzelnen Krystallen des Parisit kleine mit mikroskopischen Krystallen ausgekleidete Höhlungen und vermuthen, dass in diesen vielleicht zufällig etwas Wasser war. Sie beobachteten auch beim Erhitzen grösserer Stücke ein Decrepitiren.

Die Zahlen endlich, welche die Verf. erhielten sind folgende:

		Sauerstoff		Verhältniss
Kohlensäure	0,2348		0,1708	6
Ceroxydul	0,4252		0,0699	2
Didymoxyd	0,0958	0,0137		
Lanthanoxyd	0,0826	0,0121	0,0339	1
Kalk	0,0285	0,0081		
Manganoxydul	Spur			
Fluorcalcium	0,1010			
Fluorcerium	0,0216			
	0,9895			

Diese Zahlen entsprechen annähernd der Formel

$$2(CeO),CO_2 + (\tfrac{1}{2}DiO, \tfrac{1}{2}LaO)CO_2 + (Ca,Ce)F.$$

			Berechnet.	Bunsen fand;	
3 Aeq. CO_2	825		0,2461	0,2351	
2 „ CeO	1350		0,4027		
½ „ DiO	350		0,1044	0,5944	
½ „ LaO	340		0,1014		
1 „ CaF	487,5		0,1454	0,1151	
	3352,5		1,0000	0,0371	Kalk.
				0,0238	Wasser.
				1,0055	

---

3) Verbindungen des Bors mit Chlor und Brom.

Wenn man wasserfreie Borsäure in absolutem Alkohol löst und in die Lösung trocknes Chlor- oder Bromwasserstoffgas leitet, so tauscht nach J. Nicklès (Compt. rend. t. **60**, p. 800) die Borsäure ihren Sauerstoff gegen Chlor aus und das entstehende Chlorür tritt in Verbindung mit dem Alkohol.

Borchlorür BCl_3. Eine Lösung von wasserfreier Borsäure in absolutem Alkohol absorbirt mit Heftigkeit Chlorwasserstoffgas und wird dadurch ölig. Sie raucht an der

Luft, ist aber nicht flüchtig, obwohl sie Dämpfe ausstösst die ein wenig Borchlorür enthalten. Wasser zersetzt die Flüssigkeit unter Bildung von Borsäure, Chlorwasserstoffsäure und Alkohol.

Obwohl nun diese Flüssigkeit nichts anderes zu sein scheint als eine mit Chlorwasserstoffgas gesättigte Lösung von Borsäure in Alkohol, so zeigt sie doch eine constante Zusammensetzung, die sehr genau durch folgende Formel ausgedrückt wird:

a) $3BO_3,3HCl + 5(C_4H_6O_2)$

	Berechnet.	Gefunden.
Cl_3	24,42	24,41
C_{20}	27,52	27,65
H_{25}	7,56	7,72

Beim Erhitzen entweichen borhaltige Dämpfe von Chlorwasserstoffgas, das Thermometer steigt rasch, bleibt aber bei 85⁰ stehen und der Rückstand ist Borsäure.

Der flüchtige Theil ist wasserhaltiger Chlor-Boräther, $BCl_3 + 5(C_4H_5O) + 9HO$ (b):

	Berechnet.	Gefunden.
Cl_3	27,91	27,88
C_{20}	30,23	30,92
H_{34}	8,8	8,60

Man erhält diesen Aether auch durch mehrstündiges Erhitzen von Borsäure, wasserfreiem Aethyläther und trocknem Chlorwasserstoffgas in verschlossenen Röhren auf 100⁰.

Borbromür, BBr_3. Wenn man mit Borsäure und Bromwasserstoffsäure gesättigte alkoholische Lösung destillirt, so bleibt das Thermometer bei 92⁰ constant und das Product der Destillation scheidet sich in 2 Schichten. Destillirt man diese getrennt, so erhält man aus beiden denselben Aether, indem der Siedepunkt allmählich steigt, aber nicht über 135⁰ kommt. Im Rückstand bleibt ein wenig Borsäure.

Die bei 115⁰ gesammelte Flüssigkeit hatte die Formel

(c) $BBr_3 + 13(C_4H_6O_2) + 3HO$

oder besser (d) $BBr_3 + 13(C_4H_5O) + 16HO$

	Berechnet.	Gefunden.	
Br_2	27,36	27,36	—
C_{52}	35,70	35,70	35,84
H_{81}	9,24	9,50	—

Alle diese Aether haben scharfen Geschmack, stossen weisse Dämpfe aus, durch welche die umstehenden Gegenstände mit Borsäure sich beschlagen und bräunen gewisse gelbe Pflanzenfarbstoffe z. B. den des Holzes von Virginea lutea und des Curcuma. Auch die Dämpfe färben ebenso, dabei muss aber das Papier trocken sein, weil, wenn es feucht ist, sich Borsäure bildet.

Die constanten Mengen von Bor, Brom und Chlor lassen den Verf. nicht glauben, dass diese Verbindungen identisch sind mit dem von Ebelmen und Bouquet aus Alkohol und Borchlorür erhaltenen Borsäureäthern. Man könnte aber diese sehr leicht erhalten, wenn man die neuen Aether mit Alkohol destillirte, wodurch das Borchlorür und Bromür in Borsäure umgewandelt würde; zu gleicher Zeit würde man dadurch die schwierige Bereitung des Borchlorürs umgehen können.

Die neuen Verbindungen b und d verhalten sich gegen Ueberoxyde wie der mit Chlorwasserstoffsäure gesättigte Aether, d. h. sie wandeln die Ueberoxyde in Chlorüre um; auch die Sesquioxyde werden von denselben angegriffen.

Wenn diese Aether eine Wasserstoffsäure enthielten, so erklärte sich diese Reaction sehr leicht; da dieselbe aber nicht vorhanden ist, muss man annehmen, dass, wenn auch nicht das Mangan und Nickel das Bor substituiren, so doch, dass bei Gegenwart dieser Oxyde die Elemente des in den Aethern enthaltenen Wassers frei werden, Borsäure regeneriren und dass die Wasserstoffsäure nun wie gewöhnlich wirken kann, da die Superchloride und Superoxyde dem Wasser besser zu widerstehen scheinen als das Borchlorür und Bromür.

Das Borchlorür wird gewöhnlich nach der von Dumas angegebenen Methode (Borsäure, Kohle, Chlorgas) dargestellt; das Bromür stellte H. Deville durch directe Behandlung des Bors mit Brom dar. Da es aber schwer, ja fast unmöglich ist, diese Verbindungen zu trennen, wenn

sie in ein organisches Sauerstoff und Wasserstoff enthaltendes Molekül eingetreten sind, so ist natürlich das vom Verf. angegebene Verfahren der Darstellung nur anwendbar bei Gegenwart solcher organischer Körper wie der Aether.

---

4) Gewinnung von Thonerde und ihren Verbindungen aus Bauxit.

Der von Deville früher (dies. Journ. 84, 255) analysirte Bauxit eignet sich nach seinen eigenen Versuchen und denen von Merl in Salindres und Bell in Newcastle ganz vorzüglich zur Gewinnung von Thonerde (Compt. rend. t. 60, p. 1330). So bringt z. B. die Fabrik von Bell monatlich mehr als 60 Tonnen schwefelsaurer Thonerde in den Handel, und ferner wird seit mehr als 5 Jahren Aluminium fabrikmässig aus der Thonerde bereitet, welche durch alkalische Lösungsmittel aus dem Bauxit ausgezogen worden ist.

Auch die Aluminate von Natron, Kalk und Baryt wurden in grosser Menge daraus dargestellt, bis jetzt aber keine technische Verwendung dafür gefunden.

Endlich ist es auch gelungen, aus dem Natronaluminat Thonerdehydrat darzustellen, welches vollständig löslich in Essigsäure und schwefliger Säure ist. Jacquemart und Le Chatelier beschäftigen sich schon seit 3 Jahren mit der Anwendung der schwefligsauren Thonerde bei Scheidung des Zuckerrübensaftes und haben damit immer bessere Resultate erhalten. Sie setzen ihre Versuche deshalb fort.

XLIX.
Mittheilungen

von

C. F. Schönbein.

(Fortsetzung von Bd. 95, p. 409.)

V.
Ueber das Cyanin als empfindlichstes Reagens auf Säuren und alkalische Basen.

Es ist gleich zu Anfang dieser Mittheilungen bemerkt worden, dass die grosse Empfindlichkeit des Cyanins für die löslichen Säuren, durch welche seine alkoholische Lösung augenblicklich entbläut wird, eine charakteristische Eigenschaft dieses Farbstoffs sei. Da nun nicht nur die kräftigen, sondern selbst die schwächsten Säuren, wie z. B. die Kohlen-, Bor-, arsenige, Gallus-, Benzoësäure u. s. w. das durch Cyaninlösung gebläute Wasser zu entfärben vermögen und erwähntermaassen der Farbstoff ein ganz ausserordentliches Färbungsvermögen besitzt, so lassen sich auch mit dessen Hülfe noch so winzige im Wasser vorhandene Spuren freier Säuren entdecken, dass dieselben durch kein anderes chemisches Mittel mehr nachgewiesen werden könnten.

Ausgekochtes destillirtes Wasser durch Cyaninlösung noch deutlich gebläut und von der Luft vollständig abgeschlossen, verändert seine Färbung nicht, bläst man aber durch eine Röhre nur wenig Lungenluft in die gebläute Flüssigkeit ein, so entfärbt sie sich, wenn auch nicht augenblicklich, doch ziemlich rasch in Folge der kleinen Menge eingeführter Kohlensäure, und ich füge bei, dass durch längeres Einblasen ausgeathmeter Luft oder Einführen reiner Kohlensäure schon merklich tief gebläutes Cyaninwasser sich völlig entfärben lässt, um selbstverständlich durch Alkalien wieder gebläut zu werden. Alles Wasser, welches mit der (kohlensäurehaltigen) atmosphärischen Luft auch nur kurze Zeit in Berührung gekommen ist, besitzt daher die Eigenschaft, noch einige Cyaninlösung zu entbläuen und natürlich hiervon mehr oder weniger und rascher oder

langsamer, je nach der grösseren oder kleineren Menge der vorhandenen Kohlensäure. Man muss deshalb selbst das ganz frisch destillirte Wasser einige Zeit aufsieden lassen, wenn es nicht mehr entbläuend auf zugefügte Cyaninlösung einwirken soll, weil schon während der Destillation das Wasser aus der von Aussen zutretenden Luft kleine Mengen von Kohlensäure aufnimmt.

Aus diesen Angaben folgt von selbst, dass Wasser durch einen Kohlensäuregehalt, welcher weder durch Kalk- noch Barytwasser sich mehr nachweisen liesse, doch noch merklich entbläuend auf die ihm beigemischte Cyaninlösung einzuwirken vermag, und beifügen will ich noch, dass Wasser, welches nur ein Milliontel freier Schwefelsäure enthält, eine Menge von Cyaninlösung entfärbt, durch welche ein gleicher Raumtheil säurefreien Wassers noch deutlichst gebläut würde.

Da umgekehrt die Alkalien das durch Säuren entfärbte Cyaninwasser wieder bläuen, so lässt sich diese Flüssigkeit auch als höchst empfindliches Reagens auf die freien alkalischen Basen benutzen. Werden zu einem halben Liter Wasser, das nur ein Milliontel kaustisches Kali enthält, einige Tropfen einer farblosen an Schwefelsäure möglichst armen und an Cyanin reichen Flüssigkeit (siehe weiter unten) gefügt, so färbt sich das Wasser in kurzer Zeit noch deutlichst violet und in gleicher Weise lassen sich natürlich auch noch äusserst kleine Mengen der übrigen freien alkalischen Basen erkennen. Dass das Thalliumoxydul gegen das durch Säuren entfärbte Cyaninwasser wie die Alkalien sich verhält, bedarf kaum der ausdrücklichen Angabe, und eben so versteht es sich von selbst, dass Wasser so arm an diesem basischen Oxyde, dass letzteres weder durch Jodkalium, noch irgend ein anderes chemisches Mittel angezeigt wird, doch beim Zufügen einiger Tropfen der farblosen Cyaninlösung noch ziemlich stark sich bläut.

Die Löslichkeit des Bleioxyds in Wasser ist bekanntlich so schwach, dass sie früher vielfach bezweifelt wurde, aber selbst Wasser so arm an dieser Basis, dass sie weder durch Schwefelwasserstoff noch irgend ein anderes Reagens sich nachweisen lässt, wird durch die farblose Cyaninlösung

noch ziemlich stark gebläut, wie man sich hiervon leicht an solchem Wasser überzeugen kann, welches man bei abgeschlossenener Luft einige Zeit mit gepulvertem Massicot hat zusammen stehen lassen. Ebenso wird das mit Bittererde geschüttelte und abfiltrirte Wasser durch säurehaltige Cyaninlösung noch deutlichst gebläut.

Noch muss ich einiger das destillirte Wasser betreffender Thatsachen erwähnen, von denen ich glaube, dass sie allgemein gekannt zu sein verdienen. Weiter oben schon ist bemerkt, dass das in einer gewöhnlichen Blase frisch destillirte Wasser noch in einem merklichen Grade Cyaninlösung zu entbläuen vermöge (100 Grm. Wasser, etwa zwei Tropfen concentrirter alkoholischer Farbstofflösung), um sich beim Zufügen gelöster Alkalien wieder zu bläuen und ebenso ist erwähnt worden, dass das gleiche Wasser durch Aufkochen dieses Entfärbungsvermögen wieder verliere. Auffallend ist nun die weitere Thatsache, dass das ausgekochte und in luftdicht verschlossenen Gefässen wieder abgekühlte destillirte Wasser die Eigenschaft besitzt, sich beim Vermischen mit einigen Tropfen der säurehaltigen Cyaninlösung zwar schwach aber noch deutlichst zu bläuen, was auf das Vorhandensein schwacher Spuren einer alkalischen Substanz in solchem Wasser hindeutet, wie schon daraus zu schliessen, dass kleinste Mengen freier Kohlensäure hinreichen, dieses Bläuungsvermögen wieder zu vernichten. Da nun mit demselben Wasser, wie oft man es auch in einer Blase destilliren mag, immer dieselben Ergebnisse erhalten werden, d. h. das frische Destillat einige Cyaninlösung zu entbläuen und wenn aufgekocht die säurehaltige farblose Farbstofflösung zu bläuen vermag, so kann man kaum umhin, an Ammoniak als Ursache des erwähnten Bläuungsvermögens zu denken. Allerdings vermag das ausgekochte Wasser mit Kali- und Sublimatlösung sich nicht mehr weisslich zu trüben, an welcher Reaction doch noch so äusserst kleine Mengen Ammoniak im Wasser sich erkennen lassen; destillirt man aber einige Liter solchen Wassers, mit einer kleinen Menge Schwefelsäure versetzt, in einer Retorte bis auf etwa 50 Grm. ab, so trübt sich dieser Rest bei Anwen-

dung des vorhin erwähnten Reagens, wenn auch schwach doch noch deutlich, was zu Gunsten der Annahme sprechen dürfte, dass das aufgekochte destillirte Wasser sein Bläuungsvermögen Spuren vorhandenen Ammoniaks verdanke.

Die Richtigkeit dieser Vermuthung scheint mir aber auch noch aus folgenden Thatsachen hervor zu gehen. Lässt man durch destillirtes Wasser, dem ein Zweitausendtel Salmiakgeist beigemischt worden und welches deshalb durch die farblose Cyaninlösung noch stark gebläut wird, einen Strom von Kohlensäure gehen, so tritt bald ein Zeitpunkt ein, wo die Flüssigkeit weder durch die farblose Cyaninlösung gebläut wird, noch die blaue Lösung des Farbstoffes zu entfärben vermag, wo also die entgegengesetzten Wirkungen von Alkali und Säure einander genau aufheben. Führt man nun noch weitere Kohlensäure in das ammoniakhaltige Wasser ein, so erlangt es bald in einem noch merklichen Grade das Vermögen, eine Cyaninlösung zu entbläuen und lässt man solches Wasser nur kurze Zeit aufsieden und in einem verschlossenen Gefäss abkühlen, so hat es die Eigenschaft wieder erlangt, durch die farblose Cyaninlösung noch merklich gebläut zu werden, welche Eigenschaft durch abermaliges Einführen kleiner Mengen von Kohlensäure selbstverständlich wieder verschwindet.

Dass durch eine solche kurze Erhitzung des Wassers nicht alles Ammoniak aus ihm verjagt wird, zeigt die noch merklich starke milchige Trübung, welche durch einige Tropfen Kali- und Sublimatlösung in der Flüssigkeit verursacht wird und es ist bemerkenswerth, dass das fragliche Wasser einige Zeit im Sieden erhalten werden muss, damit es die erwähnte Ammoniakreaction nicht mehr hervorbringe. Lässt sich aber auch kein Ammoniak mehr in der Flüssigkeit nachweisen, so wird sie von der farblosen Cyaninlösung doch noch merklich gebläut und zwar etwas stärker als das reine aufgekochte destillirte Wasser; wie lange man aber auch jenes Wasser aufsieden lassen mag, immer wird es durch die farblose Cyaninlösung noch eben so sichtlich gebläut, als das aufgekochte destillirte Wasser.

Die beschriebenen Veränderungen der Wirkungsweise des mit Ammoniak versetzten Wassers hängen offenbar mit

seinem bald grösseren bald kleineren Kohlensäuregehalt zusammen. Beim Einleiten dieser Säure in die besagte Flüssigkeit entsteht doppelt-kohlensaures Ammoniumoxyd und bald wird auch ein Ueberschuss von Säure in dem Wasser vorhanden sein, so dass die Gesammtmenge dieser Kohlensäure hinreicht, nicht nur den Farbstoff, welcher durch das in der Flüssigkeit enthaltene Ammoniumoxyd aus der schwefelsauren Cyaninlösung abgeschieden wird, entfärbt zu halten, sondern auch noch einige säurefreie Farbstofflösung zu entbläuen. Beim Erhitzen solchen Wassers geht der grössere Theil der vorhandenen Kohlensäure nebst einigem Ammoniak weg und es vermag nun die Flüssigkeit durch den ihr verbliebenen Ammoniakgehalt aus der schwefelsauren Cyaninlösung mehr Farbstoff frei zu machen, als die Kohlensäure zu entbläuen vermag, welche durch SO_3 aus den noch vorhandenen Spuren von Ammoniumcarbonat entbunden wird, woher es kommt, dass sich solches Wasser mit der farblosen Cyaninlösung noch sichtlich bläut.

Unterwirft man destillirtes und mit einiger Schwefelsäure versetztes Wasser in einer gewöhnlichen Blase einer abermaligen Destillation, so zeigt die übergehende Flüssigkeit nicht nur kein Bläuungsvermögen, sondern vermag im Gegentheil wie das gewöhnliche frisch destillirte Wasser noch einige Cyaninlösung zu entbläuen; hat man aber jenes Wasser nur kurz aufsieden und in einem verschlossenen Gefäss sich abkühlen lassen, so besitzt es wieder die Eigenschaft, sich mit der farblosen Cyaninlösung deutlich zu bläuen, aus welchen Thatsachen man schliessen möchte, dass das Wasser während seiner Destillation, wie durch Kohlensäure so auch durch Spuren von Ammoniak verunreinigt werde und es daher schwierig, wo nicht unmöglich sein dürfte, vollkommen chemisch reines Wasser mittelst der gewöhnlichen Destillation zu gewinnen.

Schliesslich noch einige Worte über die beiden Cyaninlösungen, welche mir bei den oben erwähnten Versuchen gedient haben. Die blaue Flüssigkeit wurde erhalten durch Auflösen eines Theiles krystallisirten Cyanins in hundert Theilen Weingeist, was eine bis zur Undurchsichtigkeit tief gefärbte Lösung bildet. Die farblose Flüssigkeit be-

stand aus einem Gemisch von einem Raumtheil der alkoholischen Farbstofflösung und zwei Raumtheilen Wasser, welches ein Tausendtel Schwefelsäure enthielt.

VI.
Ueber einige das Cyanin betreffende optische und capillare Erscheinungen.

Mittelst Cyaninlösung gebläutes und durch irgend eine Säure wieder entfärbtes Wasser besitzt die merkwürdige Eigenschaft, bei seiner Erhitzung sich zu bläuen, um beim Abkühlen wieder farblos zu werden. Damit jedoch dieser Farbenwechsel möglichst augenfällig sei, muss zu dem säurehaltigen Wasser eben so viel Cyaninlösung gefügt werden, als sich hiervon entbläuen lässt. Nach meinen Erfahrungen eignen sich zu diesen Versuchen am besten die schwächeren Säuren, z. B. die Kohlen- und Gallussäure, aber auch sehr gut die Butter- und Baldriansäure. Bläst man in merklich stark gebläutes Cyaninwasser so lange Lungenluft ein, bis es völlig entfärbt ist, so bläut sich die Flüssigkeit beim Erhitzen deutlichst, um jedoch beim Abkühlen wieder farblos zu werden, und lässt man solches Wasser nur kurze Zeit aufsieden, so bleibt es auch nach eingetretener Erkältung blau, weil unter diesen Umständen ein Theil der entfärbenden Kohlensäure verjagt worden. Fügt man ein oder zwei Tropfen Butter- oder Baldriansäure zu fünfzig Grm. Wasser und giesst man zu dieser angesäuerten Flüssigkeit so lange Cyaninlösung, als diese noch vollständig entbläut wird, so nimmt das farblose Gemisch noch vor seinem Siedpunkt eine tieflasurblaue Färbung an, welche bei gehöriger Abkühlung wieder verschwindet, um bei wiederholter Erwärmung sich abermals zu bläuen. Solches cyaninhaltige und durch Kohlen-, Gallus-, Butter- oder Baldriansäure entfärbte Wasser in ein aus Schnee und starker Salzsäure gemachtes Kältegemisch gestellt, erstarrt bald zu einem farblosen Eise, welches bei weiter gehender Erkältung anfängt sich zu färben und bei 25 bis 30° unter Null lasurblau erscheint. Lässt man dasselbe in freier Luft allmählich wieder erwärmen, so wird es zusehends heller, um bei einigen Graden unter Null seine

Färbung gänzlich zu verlieren und natürlich liefert das Eis beim Schmelzen ebenfalls eine farblose Flüssigkeit, welche in der Hitze sich wieder lasurblau färbt, wobei ich noch bemerken will, dass die Anwesenheit von Kochsalz, Jod- oder Bromkalium die Bildung von blauem Eise verhindert. Wendet man anstatt der erwähnten schwächern die stärkern Säuren, z. B. SO_3 zur Entfärbung des Cyaninwassers an, so bläut sich dasselbe beim Erhitzen nur schwach, wie es auch kein blaues Eis zu bilden vermag.

Woher es komme, dass das durch Buttersäure u. s. w. entbläute Cyaninwasser nur innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen farblos erscheint, ist schwer zu sagen. Was die Bläuung durch Erwärmung betrifft, so möchte man geneigt sein zu vermuthen, es liege die nächste Ursache hiervon darin, dass die farblose Verbindung des Cyanins mit der Säure bei erhöhter Temperatur mehr oder weniger vollständig zerlegt, d. h. die Letztere vom Farbstoff getrennt werde, welcher Vermuthung auch noch die Thatsache Raum zu geben scheint, dass der fragliche Farbenwechsel um so stärker ausfällt, je schwächer die Säure ist, welche man zur Entbläuung des Cyaninwassers anwendet, alles Uebrige sonst gleich. Man könnte daher das durch schwächere Säuren entbläute Cyaninwasser mit der wässrigen Jodstärke vergleichen, welche nahe beim Siedpunkte des Wassers sich entfärbt, weil unter diesen Umständen die lockere chemische Verbindung der Stärke mit dem Jod aufgehoben wird, um bei erfolgender Abkühlung sich wieder zu bilden, weshalb auch die ursprüngliche blaue Färbung wieder zum Vorschein kommt. Dass aber das durch schwächere Säuren entfärbte Cyaninwasser auch durch starke Abkühlung gebläut wird, scheint mir eine schwieriger deutbare Thatsache zu sein; denn es lässt sich doch wohl kaum annehmen, dass durch Erkältung ebenso wie durch Erwärmung die Innigkeit der Verbindung zwischen Farbstoff und Säuren vermindert werde und es lässt sich diess um so schwieriger begreifen, als das bei dem Gefrierpunkte der besagten Flüssigkeit anfänglich sich bildende Eis noch farblos ist und erst bei weiter gehender Abkühlung sich bläut und zwar um so tiefer, je niedriger die Temperatur wird.

Da sowohl zur chemischen Verbindung als Trennung verschiedenartiger Stoffe ein gewisser Grad von Beweglichkeit ihrer Massentheilchen erforderlich ist, so kann man sich nicht recht vorstellen, wie in dem starren Eis der Farbstoff von der Säure sich abtrennen oder umgekehrt, wie in einem solchen Eise bei einer noch nicht zum Schmelzen desselben gehenden Temperaturerhöhung die in der Kälte getrennten Bestandtheile sich wieder vereinigen sollen.*)

Da es auch für einfach geltende Körper giebt, deren Färbung mit der Temperatur sich verändert (wie diess z B. der Schwefel und das Brom in so auffallender Weise thun, welche bei steigender Erwärmung dunkler, beim Abkühlen immer heller werden, so dass meinen früheren Versuchen gemäss bei 50° unter Null der Schwefel völlig farblos und das Brom ein schwach bräunliches Eis ist, das sicherlich bei einer noch niedrigeren Temperatur ebenfalls farblos wäre), so kann in diesen Fällen von einer vorübergehenden Zersetzung als der Ursache des Farbenwechsels natürlich nicht die Rede sein. Ebenso sind viele zusammengesetzte Materien bekannt, deren Färbung mit der Temperatur wechselt und von denen wir gewiss wissen, dass sie hierbei keine Zersetzung erleiden, wie uns hiefür die Untersalpetersäure, das Quecksilberoxyd und noch viele andere Sauerstoff- und Schwefelverbindungen die augenfälligsten Beispiele liefern. Die genannte Säure stellt bei 50° unter Null ein farbloses Eis und das Quecksilberoxyd ein blassgelbes Pulver dar, welches bei noch niedrigerer Temperatur ohne Zweifel weiss wäre. Es könnte daher möglicher Weise die durch Erwärmung und Abkühlung verursachte Bläuung des durch schwächere Säuren entfärb-

*) Die grosse Neigung des Cyanins zur Krystallisation ist vielleicht für die künftige Erklärung des fraglichen so sonderbaren Farbenwechsels ein zu beachtender Umstand. Nach meinen Beobachtungen setzen sich aus der am Schlusse der voranstehenden Mittheilungen erwähnten SO_3-haltigen Cyaninlösung nach und nach mikroskopische Kryställchen des Farbstoffs ab, was zeigt, dass derselbe wohl in Folge seiner starken Neigung zur Krystallisation selbst von der mit ihm vergesellschafteten Schwefelsäure sich abzutrennen vermag.

ten Cyaninwassers von eigentlichen Zersetzungsvorgängen unabhängig sein und auf einer uns noch völlig unbekanten Ursache beruhen.

Trotz der sonst so grossen Fortschritte, welche in neuerer Zeit die Optik auf mehreren ihrer Gebiete gemacht hat, sind leider bis jetzt keine Lichterscheinungen noch so wenig begriffen, als die sogenannten Absorptionsfarben. Warum das Silber weiss, das Gold gelb und das Kupfer roth sei, warum der Schwefel bei niedriger Temperatur farblos, bei höherer gelb oder dunkelroth aussehe, warum farblose Elemente tief gefärbte Verbindungen und gefärbte Stoffe farblose Materien bilden können, darüber wie noch über manche andere verwandte Erscheinungen wissen wir dermalen noch so viel als Nichts. Es sind Thatsachen, über welche wir eben dieser Unwissenheit halber uns nur verwundern können und doch liegt sicherlich das Verständniss dieser Lichterscheinungen noch innerhalb des Bereiches möglichen Wissens. Und wer sieht es nicht ein, dass ein solches Verständniss für die theoretische Chemie ganz insbesondere wünschenswerth und von der grössten Wichtigkeit wäre; denn so viel wissen wir denn doch schon, dass zwischen Licht und Stoff mannigfaltigste Wechselwirkungen statt finden, welche einmal auch nur ihrer nächsten Ursache nach begriffen, nicht fehlen können, unsre Einsicht in das Wesen der Materie namhaft zu erweitern und namentlich auch die feinsten chemischen Vorgänge uns zu enthüllen, welche im Innern der Stoffe Platz greifen.

Was eigentlich schon früher hätte erwähnt werden sollen, will ich noch nachträglich bemerken, das nämlich die durch Säuren entfärbte Cyaninlösung wie durch Alkalien so auch durch eine Anzahl organischer flüssiger Substanzen wieder gebläut wird, z. B. durch Weingeist, Holzgeist, Amylalkohol, Aldehyd, Bittermandelöl, Aceton, kurz durch alle Flüssigkeiten, welche das Cyanin mit blauer Farbe aufzulösen vermögen. Lässt man einen oder zwei Tropfen der durch irgend eine Säure entfärbten Farbstofflösung in einige Gramm Weingeist, Holzgeist, Aceton u. s. w. fallen, so färbt sich das Gemisch blau und zwar um so tiefer, je reicher die besagte Lösung an Cyanin

und je ärmer an Säure ist und unter sonst gleichen Umständen verursacht diejenige Cyaninlösung die stärkere Bläuung, welche die schwächere Säure enthält. Worauf die bläuende Wirkung der Alkohole u. s. w. beruht, vermag ich nicht zu sagen, vielleicht darauf, dass dieselben eine Art von Verbindung mit den Säuren eingehen und dadurch die entbläuende Einwirkung der letztern auf das Cyanin schwächen.

Vor einigen Jahren ist von mir auf die Thatsache aufmerksam gemacht worden, dass verschiedenartige im gleichen Wasser gelöste Materien mit verschiedener Geschwindigkeit durch capillares Papier wandern und dadurch Trennungen der mit einander vermischten Körper bewerkstelligt werden. In dieser Beziehung bietet die durch Schwefel-, Phosphor-, Salpeter- und Salzsäure entbläute Cyaninlösung einige erwähnenswerthe Erscheinungen dar und ich will hier bemerken, dass die im Nachstehenden beschriebenen Versuche mit einem Gemisch angestellt wurden aus einem Raumtheil concentrirter Cyaninlösung und zwei Raumtheilen Wasser bestehend, welches ein Tausendtel Schwefelsäure enthielt. Hängt man über dieses farblose Gemisch einen Streifen Filtrirpapier in der Weise auf, dass sein unteres Ende in die Flüssigkeit taucht, so wird man bald an dem über die Farbstofflösung ragenden Theil des Streifens drei capillar benetzte Zonen bemerken, von denen die oberste farblos erscheint und keine Spur von Farbstoff oder Säure, sondern nur weingeisthaltiges Wasser enthält, die mittlere tiefblau, welche Färbung von freiem Cyanin herrührt, und die unterste Zone ebenfalls farblos, welche aber cyaninhaltig ist, wie daran zu sehen, dass sie mit irgend einer alkalischen Lösung betupft, tief gebläut wird. Nach einem halbstündigen Hängen ist der Streifen ungefähr einen Zoll hoch capillar benetzt und sind die erwähnten Zonen an Höhe geradezu gleich. Dieser Versuch lässt sich noch auf die einfachere Art anstellen, dass man auf ein waagrecht liegendes Stück Filtrirpapier einen Tropfen der farblosen Cyaninlösung fallen lässt, welcher sich rasch ausbreitend schon nach wenigen Sekunden drei concentrische

Ringe bildet, von welchen der innere und äussere farblos sind, der mittlere dagegen tief gebläut erscheint.

Diese Thatsachen zeigen, dass durch die Capillarität des Papiers nicht nur eine Trennung des weingeisthaltigen Wassers von den darin gelösten Substanzen, sondern eine solche auch wenigstens theilweise von Säure und Farbstoff bewerkstelligt wird. Mit dieser Capillaritätswirkung hängt die Eigenschaft unserer farblosen Versuchsflüssigkeit zusammen, blaue Schriftzüge zu liefern, wenn man mit derselben weisses Papier beschreibt, und zwar wird, wie sich diess übrigens von selbst versteht, eine solche Schrift um so rascher sich bläuen, je grösser die Capillarität des beschriebenen Papiers ist. Auf Glas oder Porcellan bleibt die Schrift farblos.

VII.
Einige nähere Angaben über das Photocyanin.

Es ist in einer voranstehenden Mittheilung bemerkt, dass der blaue Farbstoff, welcher unter dem Einflusse des Sonnenlichtes in dem durch Ozon, Bleisuperoxyd, beleuchteten Sauerstoff und Chlor gebleichten Cyaninwasser gebildet wird, von dem Müller'schen Blau schon dadurch sich unterscheide, dass seine alkoholische Lösung durch Säuren nicht entbläut werde. So weit die Kleinheit des mir zu Gebote stehenden Materials es gestattete, habe ich damit eine Reihe von Versuchen in der Absicht angestellt, noch weitere Eigenschaften des fraglichen Farbstoffs kennen zu lernen, welche Arbeit zu bemerkenswerthen Ergebnissen geführt hat, bei deren Angabe ich der Kürze und seiner Abkunft wie merkwürdigen Entstehungsweise halber das fragliche Pigment „Photocyanin" nennen will, dem Chemiker, welcher später die Zusammensetzung dieses Farbstoffes ermitteln wird, es überlassend, den Namen beizubehalten oder abzuändern. Kann es sich doch vorerst nur um die Feststellung des Photocyanins als einer eigenthümlichen Verbindung handeln. Ungleich dem Cyanin wird sein Abkömmling durch Ozon verhältnissmässig nur langsam gebleicht, wie daraus zu ersehen, dass mit alkoholischer Pho-

tocyaninlösung gebläute Papierstreifen in einer Ozonatmosphäre, die schon in wenigen Sekunden viel tiefer gefärbte Cyaninstreifen bleicht, 25—30 Minuten verweilen müssen, bis sie völlig weiss geworden, und ich will gleich beifügen, dass so gebleichtes Papier durch kein Mittel wieder gebläut werden kann, was die völlige Zerstörung des Farbstoffs beurkundet. Man würde sich jedoch stark irren, wollte man aus diesem langsamen Bleichen auf eine grössere Beständigkeit des Photocyanins schliessen, welches nach meinen Beobachtungen im Lichte sogar noch rascher als das Cyanin selbst sich ausbleicht, weshalb von seiner Anwendung in der Färberei wohl keine Rede sein kann, trotz der Schönheit und reinen Bläue des Farbstoffes. Der Grund dieser Zerstörbarkeit liegt ohne Zweifel in der grossen Leichtigkeit, mit der das Photocyanin unter dem Einflusse des Sonnenlichtes auch bei Abwesenheit von Sauerstoff in anderartige Materien sich umsetzt, unter welchen sich erwähntermaassen ein Farbstoff befindet, der mit kirschrother Farbe im Wasser sich löst und durch Säuren entfärbt wird.

Wie man aus nachstehenden Angaben ersehen wird, ist das Verhalten des Photocyanins zum Chlor ein höchst merkwürdiges und meines Wissens bis jetzt einzig in seiner Art. Tröpfelt man zu der weingeistigen Lösung des Farbstoffes nicht mehr Chlorwasser, als eben zu ihrer vollständigen Entbläuung nöthig ist, so zeigt sie nur noch einen schwachen Stich ins Violet, lässt sich aber sofort wieder bläuen durch alle die chemischen Mittel, welche diese Wirkung auch auf das durch Ozon, Bleisuperoxyd und Chlor frisch gebleichte Cyaninwasser hervorbringen. Fügt man der durch Chlor entbläuten Photocyaninlösung wässrigen Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Pyrogallussäure, Jodkalium u. s. w. zu, so bläut sich die Flüssigkeit augenblicklich, ohne dass diese Färbung durch Säuren wieder aufgehoben würde. Auch die Alkalien färben die gebleichte Farbstofflösung durch violet hindurch gehend wieder blau. Ebenso bläuen alle von mir untersuchten metallischen Elemente die entfärbte Flüssigkeit mehr oder minder rasch, je nach der Natur und dem Grade der Zertheilung des angewendeten

Metalls. Uebergiesst man ein reines Thalliumstäbchen mit der gebleichten Lösung, so fängt sie sofort an erst violet und bald sich blau zu färben; eben so wirken fein zertheiltes Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Kupfer und Wismuth, wie auch die edlen Metalle: Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Iridium und Palladium, unter welchen durch Wirksamkeit vor allen der Platinmohr sich auszeichnet, der die gebleichte Flüssigkeit augenblicklich bläut, und ich füge noch bei, dass ihm in dieser Beziehung das gelöste Zinnchlorür gleichkommt. Kaum ist nöthig hier noch ausdrücklich zu bemerken, dass durch Photocyaninlösung erst gebläute und dann in einer Chloratmosphäre gebleichte Papierstreifen beim Einführen in HS- oder SO_2-Gas sich augenblicklich wieder bläuen.

Die mittelst Chlorwasser entfärbte Farbstofflösung bläut sich aber auch ohne Anwendung eines chemischen Mittels langsam in vollkommener Dunkelheit, ziemlich rasch in starkem zerstreuten — und sehr schnell in dem unmittelbaren Sonnenlichte. Fügt man zu tiefblauer Photocyaninlösung nicht mehr Chlorwasser, als eben zu ihrer vollständigen Entfärbung erforderlich ist, so wird diese Flüssigkeit beinahe in demselben Augenblicke, wo das unmittelbare Sonnenlicht auf sie fällt, anfangen sich sichtlich zu färben, um schon nach 20 — 25 Sekunden tief gebläut zu erscheinen, so dass es kaum eine andere Substanz geben dürfte, welche diesen Grad von Empfindlichkeit gegen das Licht zeigt. Eine gleiche Bläuung ebenfalls durch Violet hindurchgehend tritt auch ohne alle Mitwirkung des Lichtes ein, wenn die gebleichte Photocyaninlösung bis zu ihrem Siedepunkt erhitzt wird. Wodurch aber auch immer diese Flüssigkeit wieder gebläut werden mag, so wird sie durch Chlor wieder entfärbt, damit sie sich bei Anwendung der vorhin erwähnten Mittel abermals bläue, was in hohem Grade wahrscheinlich, wo nicht gewiss macht, dass die unter so verschiedenen Umständen auftretende Bläuung von einer Ausscheidung unveränderten Photocyanins herrühre.

Alle die in dieser Mittheilung angeführten Thatsachen scheinen mir zu der Annahme zu berechtigen, dass die anfänglich durch das Chlor bewirkte Entbläuung des Photocyanins auf der Bildung einer farblosen Verbindung beider

Materien mit einander beruhe, in welcher der Salzbildner noch in einem beweglichen Zustande sich befindet, d. h. auf andere chlorgierige Substanzen übertragbar ist. Da nun sämmtliche Materien, welche die gebleichte Farbstofflösung zu bläuen vermögen, auch die Fähigkeit mit einander theilen, mehr oder minder begierig Chlor aufzunehmen, so erkläre ich mir die durch sie bewerkstelligte Färbung durch die Annahme, dass dieselben der farblosen Photocyaninverbindung Chlor entziehen und dadurch den gebundenen Farbstoff unverändert wieder frei machen.

Was die durch das Sonnenlicht bewirkte Wiederbläuung der gebleichten Flüssigkeit betrifft, so liegt nach meinem Dafürhalten der Grund hiervon in dem bekannten Einflusse, welchen das Licht auf das freie Chlor und Wasser ausübt und der darin besteht, beide Materien zur Umsetzung in Salzsäure und Sauerstoff zu bestimmen. Da nun die durch chlorgierige Substanzen verursachte Bläuung zu dem Schlusse führen muss, dass das Chlor in der farblosen Photocyaninverbindung noch als solches, d. h. in einem übertragbaren Zustand enthalten sei, so darf man wohl annehmen, dass so beumständetes und unter den erregenden Einfluss des Lichtes gestelltes Chlor wie das freie zum Wasser sich verhalten, d. h. mit letzterem ebenfalls in Salzsäure und Sauerstoff sich umsetzen könne, durch welchen Vorgang selbstverständlicher Weise das Photocyanin in Freiheit gesetzt werden müsste. Dass aber der unter diesen Umständen frei werdende Sauerstoff (stamme derselbe nach meiner Ansicht von der oxydirten Salzsäure oder nach der herrschenden Lehre vom Wasser her) auf einen Theil des vorhandenen Farbstoffes oxydirend und deshalb zerstörend einwirke, ist schon an und für sich wahrscheinlich, zu welcher Vermuthung aber insbesondere die Thatsache berechtigt, dass die durch Chlor erst gebleichte und durch das Sonnenlicht wieder gebläute Photocyaninlösung nicht mehr ganz die Tiefe ihrer ursprünglichen Färbung zeigt und bei der gleichen Lösung, die mehrere Male hinter einander durch Chlorwasser entbläut und durch das Sonnenlicht wieder gebläut worden, die folgende Färbung immer um ein Merkliches schwächer ausfällt, als die unmittelbar vorangegangene,

so dass durch ein fünf- bis sechsmaliges Bleichen und Wiederbläuen die Flüssigkeit so verändert wird, dass sie kein Photocyanin mehr enthält, d. h. durch Licht oder irgend ein anderes der erwähnten Mittel sich nicht mehr bläuen lässt, in welchem Zustande sie eine schwach kirschrothe Färbung zeigt. Die durch Erhitzung der frisch gebleichten Photocyaninlösung wieder hervorgerufene Bläuung erkläre ich mir durch die Annahme, dass auch unter diesen Umständen das bewegliche mit dem Farbstoffe verbundene Chlor bestimmt werde, mit Wasser in Salzsäure und Sauerstoff sich umzusetzen, welcher letztere ebenfalls oxydirend auf einen Theil des vorhandenen Farbstoffes einwirken dürfte. Wie sich diess zum Voraus erwarten liess, verhält sich ähnlich dem Chlor auch das Brom zum Photocyanin, wie schon daraus erhellt, dass die mit der geistigen Farbstofflösung gebläuten Papierstreifen selbst in einer schwachen Bromatmosphäre sich rasch bleichen, um in HS- oder SO_2-Gas eingeführt, wieder sofort gebläut zu werden und eben so wird die durch schwaches Bromwasser entfärbte Photocyaninlösung vom Thallium, Jodkalium, Zinnchlorür u. s. w. wieder gebläut. Auch durch Jodwasser lässt sich die Farbstofflösung entbläuen und durch SO_2 wieder färben, welche Thatsachen es wahrscheinlich machen, dass das Brom und Jod mit dem Photocyanin Verbindungen einzugehen vermag, ähnlich denen, welche das Chlor mit dem Farbstoff hervorbringt.

Schliesslich noch einige nähere Angaben über die von mir befolgte Methode der Darstellung des Photocyanins, welches mir zur Anstellung der eben beschriebenen Versuche diente. Ein Gemisch von hundert Theilen Wasser und zehn Theilen concentrirter alkoholischer Cyaninlösung (1 p.C. Farbstoff enthaltend) wurde mit drei bis vier Theilen Bleisuperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur so lange zusammen geschüttelt, bis die Flüssigkeit vollkommen entbläut war, was schon im Laufe weniger Sekunden erfolgte. Die abfiltrirte völlig farblose und klare Flüssigkeit wurde der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt unter welchen Umständen erwähntermaassen sie sofort anfing, sich gelblich zu trüben, um bei fortdauernder Licht-

einwirkung wieder klar zu werden und sich dann zu bläuen. Hatte die Färbung der Flüssigkeit eine merklich starke Tiefe erlangt (was bei kräftiger Besonnung schon nach 25 bis 30 Minuten der Fall ist), so wurde sie auf ein doppeltes Filtrum gebracht, um das ausgeschiedene Photocyanin zurück zu halten. Das klare licht-kirschroth gefärbte Filtrat liess man abermals bis zur tiefen Färbung besonnen, welche von weiter ausgeschiedenem Farbstoff herrührte, den man wieder durch Filtration von der übrigen Flüssigkeit trennte. Wurden diese Operationen fünf oder sechs Mal wiederholt, so schied sich bei weiterer Besonnung kein Photocyanin mehr aus der Flüssigkeit ab und zeigte sie nun eine zwar nicht tiefe, aber doch noch merklich kirschrothe Färbung, welche durch Säuren aufgehoben, durch Alkalien wieder hergestellt wurde. Das wiederholte Besonnen und Filtriren hatte zum Zweck, das gebildete Photocyanin möglichst dem um- oder zersetzenden Einflusse des Sonnenlichtes zu entziehen, durch welchen Kunstgriff man eine grössere Menge des Farbstoffes gewinnt, als erhalten würde, wenn man das durch Bleisuperoxyd gebleichte Cyaninwasser ununterbrochen der Einwirkung des Sonnenlichtes so lange ausgesetzt sein liesse, bis aus der Flüssigkeit kein Photocyanin mehr ausgeschieden würde. Zum Schlusse muss ich noch der bemerkenswerthen Thatsache erwähnen, dass die Anwesenheit kleiner Mengen freier Säuren oder Alkalien wie in dem durch Ozon, so auch in dem durch Bleisuperoxyd, durch beleuchteten Sauerstoff oder Chlor gebleichten Cyaninwasser die Bildung des Photocyanins verhindert.

VIII.
Ueber das Photoerythrin.

In der voranstehenden Mittheilung ist bereits erwähnt, dass mit Photocyanin gebläute Papierstreifen in ozonisirter Luft gebleicht werden, jedoch viel langsamer, als durch Cyanin gleich tief gefärbtes Papier. So weit es die Kleinheit des mir zu Gebote stehenden Materials zuliess, stellte ich noch weitere Versuche über das Verhalten des Photocyanins zum Ozon an und zwar mit Wasser, welches durch

die alkoholische Lösung des Farbstoffes tief gebläut war. Dieses Photocyaninwasser, mit ozonisirter Luft geschüttelt, entfärbt sich vollständig, obwohl ebenfalls langsamer als gleich tief gefärbtes Cyaninwasser, welche gebleichte Flüssigkeit in der Dunkelheit vollkommen farblos bleibt. Der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt, fängt sie jedoch bald an sich zu röthen, um schon nach einer halbstündigen Besonnung prachtvoll columbinroth zu erscheinen, welche Färbung auch bei völligem Abschlusse des Sauerstoffes erfolgt. Da die so geröthete Flüssigkeit klar ist und unverändert durch ein doppeltes Filtrum geht, so muss der unter den erwähnten Umständen gebildete Farbstoff in Wasser gelöst sein und seiner Enstehungsweise und Farbe wegen will ich ihm einstweilen den Namen „Photoerythrin" beilegen, der später in einen passendern umgewandelt werden mag.

Die Alkalien scheinen die Färbung der wässrigen Photoerythrinlösung nicht im Mindesten zu verändern, während dieselbe durch verdünnte Schwefel- oder Salzsäure merklich abgeschwächt und in's Violete schattirt wird. Ganz besonders bemerkenswerth ist das Verhalten des Photerythrins zum ozonisirten Sauerstoff, durch welchen es beinahe eben so schnell als das Cyanin entfärbt wird, wie daraus erhellt, dass eine tiefrothe Lösung des Farbstoffes, nur wenige Augenblicke mit stark ozonisirter Luft zusammen geschüttelt, vollkommen farblos erscheint, um in der Dunkelheit auch so zu bleiben. Wird aber die gebleichte Flüssigkeit der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt, so fängt sie bald an sich zu röthen, ohne jedoch auch bei längerer Besonnung die Tiefe der Färbung wieder zu erlangen, welche die Photoerythrinlösung vor ihrer Behandlung mit Ozon zeigte, welcher Umstand schon auf eine theilweise Zerstörung des Farbstoffes hindeutet. Hat im Sonnenlichte die Flüssigkeit das Maximum ihrer columbinrothen Färbung erreicht und wird sie nun auf's Neue mit ozonisirter Luft geschüttelt, so bleicht sie sich sofort wieder, um unter der Einwirkung des Lichtes mit abermals verminderter Stärke sich zu röthen und nachdem fünf oder sechs Male hintereinander ein solches Bleichen und

Färben wiederholt worden, ist die Flüssigkeit keiner weiteren Röthung mehr fähig, was als Beweis der völligen Zerstörung des Photoerythrins gelten kann.

Was die farblose Verbindung sei, welche bei der Behandlung des Photocyaninwassers mit Ozon gebildet wird und aus der unter der Mitwirkung des Sonnenlichtes das Photoerythin hervorgeht, lässt sich dermalen noch eben so wenig sagen, als wir etwas Sicheres über die chemische Natur der gleichfalls farblosen Verbindung anzugeben wissen, welche bei der Einwirkung des Ozons auf die Photoerythrinlösung entsteht. Hinsichtlich der letztern Verbindung bin ich geneigt zu vermuthen, dass sie anfänglich aus unverändertem Farbstoff und Ozon (beweglichem Sauerstoff) bestehe, und letzteres, in der Dunkelheit ruhend, durch das Licht bestimmt werde, auf einen Theil des vorhandenen Photoerythrins oxydirend, d. h. zerstörend einzuwirken und dadurch einen andern Theil des Farbstoffes in Freiheit zu setzen. Wie man leicht einsieht, müsste ein solcher Vorgang die Röthung der Flüssigkeit und zwar, mit der ursprünglichen Färbung verglichen, eine verminderte zur unmittelbaren Folge haben. Es liesse sich die fragliche farblose Erythrinverbindung vergleichen mit dem blauen in Weingeist gelösten ozonisirten Guajak, welches unter dem Einflusse des unmittelbaren Sonnenlichtes ziemlich rasch deshalb sich entfärbt, weil unter diesen Umständen das in der Verbindung enthaltene Ozon angeregt wird, auf einen Theil des mit ihm vergesellschafteten Harzes oxydirend, d. h zerstörend einzuwirken, wodurch der unverändert gebliebene und seines (bläuenden) Ozons beraubte Theil des Guajaks wieder farblos wird. Durch wiederholtes Bläuen (Ozonisiren) und Bleichen der gleichen Harzlösung verliert daher dieselbe die Fähigkeit, sich durch die Ozonide: Bleisuperoxyd u. s. w. bläuen zu lassen, gerade so, wie die Photoerythrinlösung bei gleicher Behandlung der Röthung im Sonnenlicht unfähig wird. Nach meinem Dafürhalten wird also in dem einen Falle der chemische Bestand des Harzes, im andern Falle derjenige des Photoerythrins durch die oxydirenden Wirkungen verändert, welche der mit diesen Materien vergesellschaftete und noch bewegliche

Sauerstoff unter dem anregenden Einflusse des Sonnenlichtes auf die Bestandtheile des Harzes und Farbstoffes hervorbringt. Ich darf jedoch nicht unerwähnt lassen, dass es mir nicht gelungen ist, die durch Ozon oder Bleisuperoxyd gebleichte Photoerythrinlösung mittelst ozongieriger Materien, z. B. HS, SO_2 u. s. w. zu röthen, welche Färbung nur durch das Licht wieder hervorgerufen werden kann.

Was die farblose Verbindung betrifft, welche bei der Einwirkung des Ozons auf das Photocyaninwasser entsteht und aus der unter dem Einflusse des Sonnenlichtes das Photoerythrin hervorgeht, so möchte ich vermuthen, dass auch sie noch beweglichen Sauerstoff enthalte, welcher nur der Anregung des Lichtes bedarf, um auf die mit ihm vergesellschaftete organische Materie oxydirende Wirkungen hervor zu bringen, in deren Folge das Photoerythrin entstünde. Früher schon ist bemerkt worden, dass das im Wasser vertheilte und der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzte Photocyanin auch bei Ausschluss von Sauerstoff in einen in Wasser löslichen Farbstoff übergeführt werde, über dessen Verhalten zum Ozon ich ebenfalls einige Versuche angestellt habe, deren Ergebnisse noch kurz angegeben werden sollen. Ist die wässrige Lösung des fraglichen Farbstoffes etwas concentrirt, so erscheint sie braunroth, wenn stark verdünnt schmutzig-kirschroth, welche Färbung durch Säuren augenblicklich in eine gelbe umgewandelt wird, um durch Alkalien wieder in die rothe sich überführen zu lassen. Schüttelt man die Farbstofflösung mit Ozon zusammen, so färbt sie sich ebenfalls und beinahe augenblicklich bräunlich gelb, ohne aber durch Alkalien wieder ihre ursprüngliche rothe Färbung zu erlangen oder sich selbst überlassen, in der Dunkelkeit sich zu verändern. Setzt man aber diese Flüssigkeit der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes aus, so trübt sich dieselbe anfänglich ein wenig ohne Farbenveränderung, um bei fortdauernder Besonnung bald klar und farblos zu werden und dann eine prachtvoll tief kirschrothe Färbung anzunehmen, welche durch Säuren aufgehoben und durch Alkalien wieder hergestellt wird. Schütteln dieser rothen Flüssigkeit mit Ozon bewirkt sofort Entfärbung derselben, was jedoch

nicht auf einer Zerstörung des Farbstoffes beruht, wie daraus erhellt, dass die gebleichte Flüssigkeit unter dem Einflusse des unmittelbaren Sonnenlichtes sich wieder rein kirschroth färbt, obwohl nicht mehr so stark, als sie vor ihrer Behandlung mit Ozon gewesen. Die so geröthete Flüssigkeit lässt sich durch ozonisirten Sauerstoff entfärben, um nur durch Sonnenlicht sich wieder röthen zu lassen, welche zweite Färbung abermals schwächer als die erste ausfällt und wiederholt man dieses Bleichen und Färben mehrere Male hinter einander, so hat die Flüssigkeit die Eigenschaft verloren, durch irgend ein Mittel sich röthen zu lassen.

Für jetzt muss selbstverständlich noch unentschieden bleiben, ob der unter Lichteinfluss aus dem Photocyanin gebildete braunrothe Farbstoff dem rein kirschrothen Pigment gleich sei. Wegen des gleichen Verhaltens beider Farbstoffe zu den Säuren möchte man ihre Einerleiheit vermuthen; denn der Umstand, dass der Eine durch seine rein kirschrothe Färbung vom Andern sich sehr augenfällig unterscheidet, könnte möglicher Weise darauf beruhen, dass die Färbung des letzteren von einer beigemengten braunen Materie herrührt, welche durch das Ozon zerstört würde.

Aus diesen Angaben erhellt, dass der in Rede stehende kirschrothe Farbstoff ganz ähnlich dem Photoerythrin zum Ozon sich verhält, weshalb ich auch geneigt sein muss, die Entfärbung des Ersteren durch Ozon und die Wiederröthung des gebleichten Farbstoffes durch das Sonnenlicht eben so zu deuten, wie die Veränderungen, welche das Photoerythrin unter den gleichen Umständen erleidet.

Natürlich lässt sich über die chemischen Beziehungen, in welchem das Cyanin, Photocyanin, Photoerythrin und der zuletzt besprochene ebenfalls nur unter der Mitwirkung des Lichtes sich bildende kirschrothe Farbstoff zu einander stehen, so lange nichts Näheres angegeben, als die Zusammensetzung dieser Materien unbekannt bleibt, weshalb sehr zu wünschen ist, dass diese freilich keineswegs ganz leichte Aufgabe von einem ihr gewachsenen Chemiker bald gelöst werde. Wie lückenhaft aber auch die voranstehenden Angaben über die genannten Farbstoffe noch sind, so viel,

denke ich, erhellt doch schon aus ihnen, dass wir es mit einer Gruppe von Körpern zu thun haben, die in einem hohen Grade die Aufmerksamkeit der Chemiker verdienen. Die ungewöhnliche Enstehungsweise des Photocyanins und die Fähigkeit dieser sonst so leicht zerstörbaren Materie mit dem so kräftig wirksamen Chlor eine farblose Verbindung einzugehen, aus welcher der Farbstoff unverändert sich wieder abscheiden lässt, sind Thatsachen, welche, von allem Uebrigen abgesehen, allein schon die wissenschaftliche Neugierde des chemischen Forschers reizen und ihn zu weiteren Untersuchungen so merkwürdig eigenthümlicher Verhältnisse anspornen müssen.

IX.
Ueber den Einfluss des Wassers auf die chemische Wirksamkeit des Ozons.

Wohl bekannt ist, dass sowohl die chemische Verbindung mancher einfachen Stoffe unter einander als bisweilen auch die gegenseitige Zerlegung zusammengesetzter Körper durch die Gegenwart des Wassers eingeleitet wird, ohne dass diese Materie irgend welchen stofflichen Theil an solchen Vorgängen zu nehmen scheint, wie hiervon die langsame Oxydation so vieler unorganischer und organischer Substanzen in feuchtem Sauerstoff und die Umsetzung der schwefligen- und Schwefelwasserstoffsäure in Schwefel und Wasser augenfällige Beispiele liefern.

Meine früheren Versuche haben dargethan, dass in einer grossen Anzahl von Fällen solcher langsamen Oxydationen Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird und neben dieser Verbindung zuweilen auch freier ozonisirter Sauerstoff auftritt, wie diess z. B. bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in feuchter atmosphärischer Luft geschieht. Da ich schon öfters meine Ansicht über diesen Vorgang ausgesprochen habe, so kann hier die Bemerkung genügen, dass meiner Annahme gemäss das Vorbild aller solcher Oxydationen die langsame Verbrennung des Phosphors ist, bei welcher der neutrale Sauerstoff in Ozon und Antozon sich

spaltet, letzteres mit Wasser zu Superoxyd sich verbindend, ersteres die Oxydation des Phosphors bewerkstelligend.

Die Ergebnisse meiner neueren Untersuchungen berechtigen jedoch zu der Annahme, dass bei den in feuchtem Sauerstoffgas erfolgenden langsamen Oxydationen das Wasser noch eine weitere als die angedeutete Rolle spiele; denn wenn dasselbe nur dadurch derartige Oxydationsvorgänge einleitete, dass es seiner grossen Neigung halber mit dem Antozon unmittelbar zu Wasserstoffsuperoxyd sich zu verbinden, die chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes bewerkstelligen hälfe, so müsste auch das trockene Ozon schon bei gewöhnlicher Temperatur alle die Materien oxydiren, welche in dem feuchten gewöhnlichen Sauerstoff die langsame Oxydation erleiden. Dass dem aber nicht so sei, werden die nachstehenden Angaben zeigen, bei deren Darlegung ich um so umständlicher sein werde, als durch dieselben eine allgemeine Thatsache festgestellt werden soll.

Meinen früheren Mittheilungen gemäss oxydirt sich sowohl das Thallium als auch das Oxydul dieses Metalles im ozonisirten Sauerstoff rasch zum braunen Oxyde, weshalb ein mit der wässrigen Lösung von TlO getränkter Papierstreifen als äusserst empfindliches Reagens auf Ozon dienen kann, durch welches das Papier sofort gebräunt wird. Hat man in einer Flasche auf die bekannte Weise atmosphärischen Sauerstoff so stark ozonisirt, dass ein mit Thalliumoxydullösung benetzter und in diese Luft eingeführter Papierstreifen schon im Laufe weniger Minuten tief gebräunt wird oder ein glänzendes Thalliumstäbchen mit einer braunen Hülle sich überzieht, so wird die gleiche ozonhaltige Luft, nachdem sie nur kurze Zeit mit reinem Vitriolöl in Berührung gestanden, also getrocknet worden ist, vollkommen gleichgültig gegen das Metall sich verhalten, wie daraus abzunehmen ist, dass dasselbe seinen Glanz unvermindert beibehält, wie lange man es auch in der besagten Ozonatmosphäre verweilen lässt. Ich habe ein Stück Thallium wochenlang unter solchen Umständen aufbewahrt, ohne dass die Oberfläche des Metalles im Mindesten verändert worden wäre und eben so konnte ein mit gelöstem Thalliumoxydul getränkter und über Vitriolöl getrockneter Papier-

streifen für unbestimmte Zeit der Einwirkung der stärksten wasserfreien Ozonatmosphäre ausgesetzt werden, ohne sich im geringsten zu bräunen, welche Unveränderlichkeit beweist, dass auch das trockene Thalliumoxydul unter den erwähnten Umständen nicht einmal spurweise oxydirt wird. Bekanntlich oxydirt sich das metallische Blei, dessen Oxyd und ein Theil der Basis des Bleiessigs in feuchtem Ozon zu Bleisuperoxyd, während jene Substanzen in trockenem des gänzlichen unverändert bleiben. Dass das Silber vom feuchten Ozon zu Superoxyd oxydirt wird, ist von mir schon vor Jahren gezeigt worden und meine späteren Versuche haben dargethan, dass das gleiche Metall im trockenen Ozon durchaus unangegriffen bleibt, wie daraus erhellt, dass ein polirtes Blech von chemisch reinem Silber wochenlang der Einwirkung der stärksten Ozonatmosphäre ausgesetzt sein kann, ohne dass dessen Metallglanz im geringsten vermindert würde oder das Ozon verschwände.

Arsen wird von feuchtem Ozon rasch oxydirt, woher es kommt, dass in letzterem die um Glasröhren gelegten Arsenflecken schnell verschwinden und saure Stellen von AsO_5 zurücklassen, was im trockenen Ozon nicht geschieht, wie lange dasselbe auch mit den besagten Flecken in Berührung stehen mag. Mit andern als den genannten Metallen, welche sich in feuchtem Ozon oxydiren, habe ich noch keine Versuche angestellt, es ist jedoch kaum daran zu zweifeln, dass keines derselben im trockenen Ozon die Oxydation erleiden werde.

Eine nicht geringe Zahl von Schwefelmetallen oxydiren sich im feuchten Ozon rasch zu Sulfaten, wie z. B. das Schwefelblei, weshalb die damit gebräunten Papierstreifen in einer solchen Ozonatmosphäre ziemlich rasch gebleicht werden. Besagte über Vitriolöl vollständig getrocknete Papierstreifen bleiben im wasserfreien Ozon braun, wie lange sie auch damit in Berührung stehen mögen. Dass die Mehrzahl der Jodmetalle durch das feuchte Ozon unter Jodausscheidung augenblicklich zersetzt wird, ist längst bekannt; beruht doch hierauf eines der empfindlichsten Ozonreagentien, nämlich das Jodkaliumstärkepapier, welches durch das Ozon sofort gebräunt oder gebläut wird,

je nachdem das Papier trocken oder angefeuchtet ist. Wasserfreies Ozon bringt auf das ebenfalls vollkommen trockene Reagenspapier nicht die geringste Wirkung hervor, welche Thatsache allein schon beweist, dass wasserfreies Jodkalium und Ozon chemisch gleichgültig zu einander sich verhalten. Setzt man das gepulverte und vollkommen entwässerte Salz mit trocknem Ozon in Berührung, so bleibt das Jodkalium völlig weiss. Ich habe solches Salz Tage lang in einer starken über Vitriolöl getrockneten Ozonatmosphäre verweilen lassen, ohne dass dasselbe auch nur im Mindesten gebräunt worden oder das Ozon verschwunden wäre. Meinen frühern Versuchen gemäss wird selbst das feste gelbe Blutlaugensalz durch feuchtes Ozon rasch in das rothe Cyanid unter Bildung von Kali und Ausscheidung von Wasser übergeführt, während trockenes Ozon auf das wasserfreie Cyanür nicht die geringste Wirkung hervorbringt. Feuchtes Ozon oxydirt die Basis der Manganoxydulsalze ziemlich rasch zu Superoxyd unter Ausscheidung ihrer Säuren, wovon selbst das Sulfat keine Ausnahme macht, woher es kommt, dass Papierstreifen, mit der Lösung des letztgenannten Salzes getränkt, in einer Ozonatmosphäre sich schnell bräunen. Solche Streifen, über Vitriolöl getrocknet, bleiben in wasserfreiem Ozon weiss, wie lange man auch zwischen beiden die Berührung andauern lässt.

Bei Anwesenheit von Wasser verbindet sich das Ozon augenblicklich mit SO_2 zu Schwefelsäure, weshalb die beiden ersteren Substanzen sofort verschwinden, wenn sie im rechten Verhältniss zusammen gebracht worden. Trockenes Ozon und SO_2-Gas vereinigen sich nicht mit einander und bilden ein Gemeng, welches nach seinen beiden Bestandtheilen riecht. Feuchtes Ozon zerstört augenblicklich das Schwefelwasserstoffgas, während beide Substanzen im wasserfreien Zustande nicht im Mindesten auf einander einwirken. Während feuchtes Ozon sämmtliche organischen Farbstoffe mit grosser Kräftigkeit zerstört, wirkt es im wasserfreien Zustande nicht im Geringsten auf dieselben ein, falls auch sie vollkommen trocken sind, wie schon daraus zu ersehen ist, dass die Färbung eines mittelst Indigotinctur gebläuten oder durch

Fuchsinlösung gerötheten und über Vitriolöl vollkommen getrockneten Papierstreifens nicht gebleicht wird, wie lange man ihn auch der Einwirkung der stärksten und ebenfalls wasserfreien Ozonatmosphäre ausgesetzt sein lässt. Die Gerbgallus-, Gallus- und Pyrogallussäure werden selbst im festen Zustande vom feuchten Ozon rasch erst zu braunen Huminsubtanzen oxydirt und bei längerer Einwirkung desselben vollständigst zerstört, weshalb Papierstreifen, mit den wässrigen Lösungen der genannten Säuren getränkt, in ozonisirter Luft erst gebräunt und dann gebleicht werden, während wasserfreies Ozon auf die gleichen und ebenfalls trockenen Säuren nicht die geringste oxydirende Wirkung hervorbringt. Selbst das feste Guajakharz wird vom feuchten Ozon gebläut, welche Färbung auf einer lockeren Verbindung beruht, welche beide Materien mit einander eingehen. Tränkt man daher Streifen von Filtrirpapier mit der geistigen Lösung des Harzes und lässt dieselben nahezu trocken werden, so bläuen sie sich im feuchten Ozon ziemlich rasch, während das gleiche harzhaltige und über Vitriolöl getrocknete Papier im wasserfreien Ozon völlig farblos bleibt.

Bekanntlich bringt auch der in einer Anzahl sehr verschiedenartiger Substanzen enthaltene Sauerstoff oxydirende Wirkungen hervor, vollkommen gleich denen, welche der freie ozonisirte Sauerstoff verursacht, wie z. B. ein Theil des in den Superoxyden des Bleis, Mangans, Nickels, der Uebermangansäure u. s. w. gebundenen Sauerstoffs diess thut, weshalb ich derartige Sauerstoffverbindungen „Ozonide“ nenne. Diese Gruppe von Oxyden besitzt z. B. das Vermögen SO_2 sofort zu Schwefelsäure zu oxydiren und da hierbei zugleich Sulfate gebildet werden, so bewirkt SO_2 eine rasche Farbenveränderung der besagten Ozonide. Werden z. B. mit PbO_2,MnO_2,TlO_3 behaftete feuchte Papierstreifen*) der Einwirkung gasförmiger schwefliger Säure

*) Solche Streifen verschafft man sich leicht dadurch, dass man Filtrirpapier mit der Lösung des basisch essigsauren Bleioxyds, eines Manganoxydulsalzes und des Thalliumoxyduls getränkt, so lange der Einwirkung einer kräftigen Ozonatmosphäre aussetzt, bis es deutlichst gebräunt ist.

ausgesetzt, so bleichen sie sich sehr rasch aus in Folge der unter diesen Umständen gebildeten farblosen Sulfate. Feuchte durch Kalibichromat gelb gefärbte Papierstreifen werden in dem gleichen Gase grün, und Glasstreifen, auf welchen man gelöstes Kalipermanganat hat vertrocknen lassen und sie deshalb roth gefärbt sind, verlieren im feuchten SO_2-Gas rasch diese Färbung. Alle die genannten Ozonide verhalten sich jedoch im wasserfreien Zustande gegen das trockene schwefligsaure Gas eben so gleichgültig als das freie trockene Ozon.

Wie wohl bekannt, wird das feuchte Schwefelwasserstoffgas durch eine Anzahl sauerstoffhaltiger Verbindungen augenblicklich zerstört, durch welche Wirksamkeit die Permanganate sich ganz besonders auszeichnen. Aber selbst diese so kräftig oxydirenden Salze, falls sie völlig wasserfrei sind, bleiben im trockenen Schwefelwasserstoffgas gänzlich unverändert, unter welchen Umständen natürlich auch HS nicht zerstört wird. Ich habe Tage lang in solchem Gas Glasstreifen verweilen lassen, auf welchen ich Kalipermanganatlösung über Vitriolöl habe vertrocknen lassen und die stark roth gefärbt waren, ohne dass deren Färbung im Mindesten verändert oder das Schwefelwasserstoffgas zerstört worden wäre.

Aus den voranstehenden Angaben geht zur Genüge hervor, dass die Anwesenheit von Wasser eine unerlässliche Bedingung für die chemische Wirksamkeit sowohl des gebundenen als freien ozonisirten Sauerstoffes ist und wird wahrscheinlich, dass es nur wenige Materien gebe, welche durch das Ozon ohne Beisein des Wassers sich zu oxydiren vermögen. Es fragt sich nun, wie denn das Wasser den ozonisirten Sauerstoff zur Oxydation der oben erwähnten Materie bestimme. Wäre derselbe im Wasser merklich löslich, so könnte man vermuthen, dass letzteres die Oxydation deshalb einleite, weil es das Ozon, durch Lösung flüssig machend in eine innigere Berührung mit den oxydirbaren Materien bringe. Nach meinen Versuchen löst sich aber der ozonisirte Sauerstoff im Wasser so gut als gar nicht auf und doch verschwindet beinahe augenblicklich der stärkste Ozongehalt selbst grösserer Gefässe, wenn man

denselben mit einer verhältnissmässig nur kleinen Menge der Lösung ozongieriger Substanzen, z. B. des Thalliumoxyduls, Jodkaliums, Ferrocyankaliums, der Pyrogallussäure, der Indigotinctur u. s. w. schüttelt. Wie mir scheinen will, lässt sich kaum annehmen, dass alles unter den erwähnten Umständen so rasch verschwundene Ozon erst in Wasser aufgelöst worden sei, bevor es die genannten Substanzen oxydirt habe. Ich wage es daher vorerst noch nicht, über den in Rede stehenden Einfluss des Wassers irgend welche Ansicht zu äussern, es für räthlich haltend mit einer Erklärung zu warten, bis weitere Thatsachen eine solche von selbst an die Hand geben. Bei diesem Anlasse kann ich jedoch nicht umhin, einige Bemerkungen über gewisse oxydirende Wirkungen zu machen, welche das Chlor und Brom ebenfalls nur unter Beisein des Wassers auf eine Anzahl von Materien hervor zu bringen vermögen. Bekannt ist z. B., dass vollkommen trockene organische Farbstoffe vom wasserfreien Chlor oder Brom nicht zerstört werden, während diess bei Gegenwart des Wassers in raschester Weise geschieht, welche Thatsache die heutige Theorie durch die Annahme erklärt, dass unter diesen Umständen das Wasser zerlegt und dessen Sauerstoff von den oxydirbaren Farbstoffen, der Wasserstoff von Chlor u. s. w. aufgenommen werde. Da obigen Angaben zufolge der wasserfreie ozonisirte Sauerstoff eben so wenig als das gleich beschaffene Chlor oder Brom das geringste Bleich- oder oxydirende Vermögen gegen die trockenen organischen Farbstoffe äussert, ein solches aber augenblicklich durch zugefügtes Wasser erlangt, so kann selbstverständlich in einem solchen Falle von einer Zersetzung dieser Verbindung als der Ursache der eintretenden Bleichwirkung nicht entfernt die Rede sein, worauf auch immer die Wirkung des Wassers beruhen mag, und muss deshalb letzteres hierbei eine andere Rolle als diejenige spielen, welche man ihm beim Bleichen der organischen Pigmente durch Chlor und Brom beimisst. Es ist nicht unmöglich, für mich sogar wahrscheinlich, dass das Wasser aus dem gleichen Grunde auch das Chlor und Brom wirksam macht, weshalb jenes

das freie und gebundene Ozon zur chemischen Thätigkeit bestimmt, ohne dass hierbei das Wasser irgend welche Zersetzung zu erleiden hätte.

Da ich zu den wenigen Chemikern gehöre, die immer noch der Ansicht huldigen, dass das Chlor oxydirte Salzsäure sei und ozonisirten Sauerstoff enthalte, so finde ich es ganz regelrecht, dass ihre chemische Wirksamkeit an die gleiche Bedingung geknüpft sei, welche erfüllt sein muss, wenn auch andere Ozonide, wie z. B. das Bleisuperoxyd, Uebermangansäure u. s. w., über deren Sauerstoffgehalt kein Zweifel waltet, oxydirende Wirkungen hervorbringen sollen, und mit den ältern Chemikern die Chlorwasserstoffsäure für Muriumsäurehydrat haltend, muss ich natürlich auch annehmen, dass die grosse Neigung von HO mit der trockenen Muriumsäure sich zu verbinden, die oxydirenden Wirkungen, welche das Chlor bei Anwesenheit des Wassers auf so viel oxydirbare Materien hervorbringt wesentlich bedinge, insofern dadurch die Ueberführung des ozonisirten Sauerstoffes der oxydirten Salzsäure auf oxydirbare Materien erleichtert werden muss.

Wie schon erwähnt worden, vereiniget sich bei Gegenwart von Wasser das Guajakharz mit ozonisirtem Sauerstoff als solchem zu einer blauen in Weingeist löslichen Verbindung, während trockenes Ozon und Harz vollkommen gleichgültig zu einander sich verhalten. Wie das Ozon verhält sich nun auch das Chlor und Brom gegen das Guajak, welches nur dann gebläut wird, wenn es entweder selbst oder das Chlor u. s. w. wasserhaltig ist. Auch in diesem Falle muss die heutige Theorie annehmen, dass das Wasser zersetzt werde und dessen Sauerstoff es sei, welcher mit dem Harze die blaue Verbindung eingehe, während man den Wasserstoff mit dem Chlor u. s. w. zusammen treten lässt.

Dass das Wasser eine der innigsten chemischen Verbindungen sei, welche wir kennen, wird von allen Chemikern angenommen und doch lässt die heutige Theorie dasselbe häufigst zersetzt werden. Es ist bekannt, dass Chlor und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und in der Dunkelheit gleichgültig sich gegen einander verhalten,

unter der Mitwirkung des Lichtes aber in gewöhnlichen Sauerstoff und Salzsäure sich umsetzen, welcher Vorgang bekanntlich durch die Annahme erklärt wird, dass unter diesen Umständen das Wasser zerlegt werde. Um aber eine solche Zersetzung auch ohne die Mitwirkung des Lichtes bewerkstelligt werden zu lassen, nimmt man leicht oxydirbare Materien zu Hülfe, welche auf den Sauerstoff des Wassers eben so stark anziehend einwirken wollen, wie das Chlor auf den Wasserstoff dieser Verbindung. Denkt man sich HO zwischen Phosphor oder SO_2 und Chlor gestellt und werden unter diesen Umständen Phosphor- oder Schwefelsäure und Salzsäure gebildet, so kann man sich die Annahme noch gefallen lassen, dass hierbei eine Wasserzersetzung stattfinde in Betracht der grossen Oxydirbarkeit des Phosphors u. s. w. Wie aber das Guajak die Stelle des letzteren soll vertreten können, ist für mich wenigstens schwer zu begreifen, da die blaue Verbindung des Harzes mit ozonisirtem Sauerstoff, welche bei der Einwirkung des feuchten Chlores auf das Guajak ensteht, eine kaum innigere sein dürfte, als diejenige, welche die wasserhaltige Stärcke mit dem Jod eingeht, wie sich daraus abnehmen lässt, dass der besagte Sauerstoff dem Harze leicht wieder entzogen und auf andere oxydirbare Materien übergetragen werden kann, z. B. auf SO_2.

Nimmt man aber auch an, durch die gleichzeitige Einwirkung des Chlors und Guajakes auf das Wasser werde diese Verbindung zersetzt und deren Sauerstoff frei, so fragt es sich, ob es wahrscheinlich sei, dass letzterer in demjenigen Zustande sich befinde, in welchem er durchaus sein muss, damit er mit dem Harze die blaue Verbindung eingehen kann. Nach meinen Erfahrungen ist es nur der ozonisirte Sauerstoff, welcher sich mit dem Harze zu vereinigen vermag und es müsste daher der aus dem Wasser stammende Sauerstoff in diesem Zustande sich befinden, weil das Guajak durch wasserhaltiges Chlor gebläut wird.

Wenn die nach Aussen wirkende chemische Energie des an eine Materie gebundenen Sauerstoffes gelähmt erscheint, so ist es diejenige des im Wasser enthaltenen O, welche Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur mit den

meisten oxydirbaren Substanzen in Berührung treten kann, ohne auf dieselben die mindeste oxydirende Wirkung hervorzubringen, weshalb ich es für höchst unwahrscheinlich halten muss, dass der Sauerstoff, den man auf chemischem Wege aus HO frei werden lässt, im ozonisirten Zustande sich befinde und deshalb mit dem Guajak sich verbinden könne. Ganz anders ist das Verhalten einer Reihe oxydirter Materien, z. B. der Oxyde der edlen Metalle, vieler Superoxyde und einiger Metallsäuren, der Untersalpetersäure u. s. w., deren ganzer oder theilweiser Sauerstoffgehalt bereitwilligst mit dem Guajak zusammentritt, wie diess die Bläuung der geistigen Lösung dieses Harzes, welche durch die erwähnten Sauerstoffverbindungen verursacht wird, in so auffälliger Weise zeigt. Auch ist das oxydirende Vermögen der gleichen Sauerstoffverbindungen gegenüber einer grossen Anzahl unorganischer und organischer Materien eine wohl bekannte Thatsache.

Wenn heutigen Tages sich kaum mehr in Abrede stellen lässt, dass sowohl der gebundene als freie Sauerstoff in verschiedenen Zuständen zu bestehen vermöge und die chemische Wirksamkeit desselben wesentlich von diesen Zuständen bedingt sei, so muss bei der Deutung der Oxydationsvorgänge auf diese Zustände Bedacht genommen werden und darf man nicht nur so von Sauerstoff überhaupt reden, und ihn, wenn er zur Erklärung einer Oxydationswirkung nothwendig ist, von irgend einer beliebigen sauerstoffhaltigen Verbindung beziehen.

Durch die Annahme der älteren Chemiker, dass das Chlor u. s. w. sauerstoffhaltige Materien seien und durch die weitere Annahme, dass ein Theil ihres Sauerstoffes in dem gleichen Zustande sich befinde, in welchem wir ihn theilweise in der Untersalpetersäure, den Superoxyden des Bleis, Mangans u. s. w. antreffen, lassen sich nach meinem Dafürhalten die durch jene für einfach gehaltene Körper verursachten Oxydationswirkungen ungezwungener erklären, als durch die Davy'sche Hypothese, welche auf die Zuständlichkeit des Sauerstoffes keine Rücksicht nimmt und sich deshalb genöthigt sieht, die innigsten Sauerstoff-

verbindungen: Wasser, Kali u. s. w. zersetzt werden zu lassen, um über eine grosse Zahl von Oxydationsvorgängen Rechenschaft geben zu können.

L.

Zur Kenntniss der Pflanzenschleime.

Von

Dr. A. B. Frank.

Die Pflanzenschleime wurden von Mulder*) für Pectinsäure erklärt, dagegen durch Schmidt**), sowohl wegen ihrer Fähigkeit durch Behandlung mit Säuren in Zucker übergeführt zu werden, als auch nach den von ihm angestellten Analysen, als Kohlehydrate erkannt. Nach demselben Forscher sollen ihre Verschiedenheiten nur von ihrem verschiedenem Gehalte an unorganischen Substanzen herrühren, ohne dass jedoch durch irgend welche Untersuchung eine Begründung dieses Ausspruchs geliefert worden wäre. Es wird sich deshalb darum handeln, die hierher gehörigen Stoffe nach ihren chemischen Eigenschaften ausführlicher als es bisher geschehen ist zu prüfen und sodann zu entscheiden zu suchen, ob die gefundenen Verschiedenheiten in der That durch den verschiedenen Gehalt an unorganischen Verbindungen hervorgerufen werden, also überhaupt der Beantwortung der Frage näher zu treten, ob alle diese in verschiedenen Pflanzen und unter verschiedenen Formen auftretenden Körper im Grunde ein und derselbe chemische Stoff sind, oder ob sie alle als besondere Stoffe betrachtet oder nur in einige wohl charakterisirte Verbindungen getrennt werden müssen.

Grösser als in chemischer Beziehung scheinen die Unterschiede dieser Körper in physiologischer und anatomischer Hinsicht zu sein, und von dieser Seite ist denselben auch

---

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 27, p. 283—287.

**) Ebendas. 51, p. 29 ff.

eine grössere Aufmerksamkeit als von chemischer Seite zu Theil geworden. So steht es fest, dass diese Körper bald als Umwandlungsproduct der Zellmembran gewisser Gewebe von der Pflanze ausgeschieden werden, bald die Verdickungsschichten gewisser im organischen Zusammenhange mit der Pflanze verharrender Zellen darstellen, bald im Zelleninhalte und bald in Intercellularcanälen enthalten sind. Trotzdem beruhen aber auch manche der hierher gehörigen Kenntnisse auf unsichern Beobachtungen oder dürftigen Angaben, so dass sich noch manche Untersuchung wünschenswerth macht; vor allem aber kann eine Untersuchung der Bildungsweise dieser Körper in der Pflanze nicht ohne Interesse sein. Die ausführlichen Untersuchungen dieser Fragen werde ich bei einer anderen Gelegenheit mittheilen; hier will ich nur der Resultate kurz gedenken, soweit sie auch für die Chemie von Interesse sein könnten.

1) *Traganth.*

Schmidt*) fand im Traganth Reste von Zellmembranen, Stärkemehlkörnchen und eine Spur stickstoffhaltiger Substanzen. Der rohe Traganth und ebenso der durch Ausfällen mit salzsäurehaltigem Alkohol von den unorganischen Beimengungen bis auf 0,65 p.C. Asche befreite zeigte die Zusammensetzung des arabischen Gummi's. Durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wurde dicker Traganthschleim immer dünnflüssiger, und liess sich als wasserklare Flüssigkeit durch Filtriren von dem flockigen Rückstande befreien. Dieselbe enthielt Zucker in bedeutender Menge und Gummi, welches durch Alkohol ausgefällt sich vollkommen stickstofffrei und ohne Beimengung von Stärkekörnern erwiess und dieselbe Zusammensetzung wie der rohe Traganth besass. Kützing**) erkannte zuerst, dass der Traganth organisirt sei, er hielt ihn aber für einen Pilz, der aus der Pflanze hervorbreche und dessen Zellen 1) aus Bassorin, die äussere dicke Zellwand in mehreren Schichten bildend,

*) l. c. p. 34—37.
**) Grundzüge der philosoph. Bot. 1, p. 203, 204.

2) aus Gelin (Cellulose), durch Jod und Schwefelsäure sich blau färbend und die innerste zarte Zelle darstellend, und 3) aus in der letzteren enthaltenen Amylonkörnchen bestehen. v. Mohl*) bestätigte im Allgemeinen diese Structur des Traganth's, wiess aber zugleich die Entstehung der aufquellenden Substanz durch eine Umwandlung der Zellmembranen nach, welche die Zellen des Markes und der Markstrahlen von ihrer Peripherie aus nach innen fortschreitend erleiden.

Der wässrige Traganthschleim erscheint als eine trübe, undurchsichtige Masse, die sich erst durch Anrühren mit einer bedeutenden Menge Wasser in einen trüben Bodensatz und eine darüber stehende, fast völlig klare Flüssigkeit scheiden lässt. Der Bodensatz enthält den bei weitem grössten Theil des Traganthes, er besteht aus Zellen, die zum Theil zerrissen, zum grösseren Theile noch ganz sind, von rundlicher oder länglicher Gestalt. Die Membranen sind weich, stark aufgequollen und erscheinen entweder structurlos oder zeigen noch eine Schichtung von abwechselnden festeren und aufgequolleneren Schalen. Das Lumen der Zelle ist meist mit Stärkekörnern erfüllt.. Die festeren Theile der Zellen werden durch Jod und Schwefelsäure blau, durch Chlorzinkjodlösung nach einigen Tagen violet gefärbt; Kupferoxydammoniak löst den ganzen Bodensatz schnell auf.

Die klare Flüssigkeit hinterlässt beim Eindampfen zur Trockne Gummi als eine farblose, glasartig amorphe Masse, die durch Jod und Schwefelsäure nur eine gelbe Farbe annimmt. Ihre wässrige Lösung lässt sich leicht durch Papier ohne Rückstand filtriren, wird durch Alkohol in weissen Flocken gefällt und reducirt mit Kali und Kupfervitriol erwärmt Kupferoxyd nicht, wohl aber, wenn sie vorher mit verdünnter Säure digerirt, also in Zuckerlösung übergeführt worden ist. Alkohol fällt aus der kalihaltigen Flüssigkeit weissliche Flocken des Kaligummates, basisches sowie neutrales essigsaures Bleioxyd, letzteres erst nach einiger Zeit, und ebenso Quecksilberoxydullösung geben weisse, flockige Fällungen.

*) Untersuchungen über die Entstehungsweise d. Traganthgummi. Bot. Zeit. 1857, p. 36 ff.

Wird pulverisirter Traganth mit einer etwa zur Hälfte ihres Gewichtes mit Wasser verdünnten Salpetersäure zum Sieden erhitzt und, nachdem die Oxydation vorüber ist, erkalten gelassen, so scheiden sich nach einigen Stunden aus der dünnflüssig gewordenen Masse Krystalle von Schleimsäure ab, während die Flüssigkeit viel Kleesäure enthält. Die Schleimsäure bildet, wie die aus dem Kirschgummi, dem arabischen Gummi und aus Milchzucker dargestellte, mikroskopisch kleine Blättchen, die nicht selten zu kleinen kugligen Drusen verbunden sind; bisweilen erhält man sie als grosse fächerartige Blättchen, welche grössere schon mit blossem Auge sichtbare, kugelförmige Drusen zusammensetzen.

Der rohe Traganth im Luftbade bei 100° C. getrocknet enthält 4,25 p.C. Asche. Durch Versetzen des Schleimes mit etwas Salzsäure, Ausfällen mit Alkohol, Auspressen in Leinwand, Wiedervertheilen in Wasser und mehrmaliges Wiederholen dieser Operation lässt sich ihm der grösste Theil der unorganischen Beimengungen entziehen. So behandelter Traganth enthielt noch 0,63 p.C. Asche. Wurde derselbe mit viel Wasser angerührt, durch Absitzenlassen oder Filtriren durch Papier geklärt, so wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche durch Einengen wieder concentrirt, sich in jeder Beziehung wie die auf dieselbe Weise aus dem rohen Traganth gewonnene Flüssigkeit verhielt. Wenn nun die angegebenen Zahlen auch nicht die Aschenmengen des Gummi's allein ausdrücken, sondern die der Cellulose und des Stärkemehls mit enthalten, so wird doch, da letztere Substanzen als unlösliche Körper durch die vorgenommenen Reinigungsoperationen wohl kaum einen Verlust ihrer Gehalte an unorganischen Körpern erlitten haben können, die Abnahme der Gesammtasche allein auf Rechnung des Gummi's zu setzen sein, und sich somit herausstellen, dass Veränderungen im Aschengehalte des Gummi's keine Veränderungen seiner chemischen Eigenschaften zur Folge haben.

Nach den Untersuchungen v. Mohl's über die Entstehung des Traganthgummi's hielt ich es für überflüssig, dieselben zur Bestätigung zu wiederholen. Dagegen scheint mir der Bestimmtheit und Zweifellosigkeit gegenüber, mit welcher v. Mohl die Quelle des Gummi's in die Zellmem-

branen des Markes und der Markstrahlen versetzt, es nicht überflüssig zu sein, ausdrücklich darauf hinzuweisen, dass bis zur Stunde noch kein Beweis dafür erbracht ist, dass auch sämmtliches Traganthgummi ein Umwandlungsproduct der Zellmembran sei, denn wenn auch für den grössten Theil desselben diese Entstehungsweise nicht angefochten werden kann, so darf doch nicht ausser Acht gelassen werden, dass gerade nach den Stellen, wo Gummi aus Zellgewebe gebildet wird und in reichlichen Massen aus dem Stamme hervorquillt, eine erhöhte Säftezufuhr in der Pflanze Statt haben muss, und dass dieser Saft doch wohl auch, sei es nun Gummi selbst oder ein anderes leicht durch den Vegetationsprozess in Gummi überführbares Kohlenhydrat in Lösung enthalten kann, deren fast allgemeines Vorkommen in allen Pflanzensäften wohl kaum geleugnet werden darf. Es kann somit noch nicht gerechtfertigt erscheinen, auf Grund der vorliegenden Beobachtungen der alten Secretionstheorie das Feld selbst bis auf den letzten Punkt streitig machen zu wollen.

Der Traganth ist demnach nicht, wie es in den Lehrbüchern der Chemie geschieht, als ein besonderer chemischer Stoff, sondern im wesentlichen als ein deorganisirtes Pflanzengewebe zu betrachten, dessen Zellen zum Theil aus Cellulose bestehen und gewöhnlich noch mit ihrem Zelleninhalte versehen sind, zum Theil aber in Gummi umgewandelt sind, welcher in einer löslichen und in einer nur aufquellenden, an der Bildung der Zellmembran noch betheiligten Modification auftritt.

Das Kirschgummi, für welches Schmidt*) ebenfalls die Stellung unter den Kohlenhydraten nachgewiesen hat und welches in seinen wesentlichsten Reactionen mit dem Gummi des Traganthes übereinstimmt, auch wie dieses in einer löslichen und einer blos aufquellbaren Modification auftritt, entsteht nach den ausführlichen Untersuchungen Wigand's**) ebenfalls durch Umwandlung von Zellgewebe, und zwar können sich nach ihm sowohl die Wände der Gefässe, als

*) l. c. p. 38, 39.

**) Ueber die Deorganisation der Pflanzenzelle, in Pringsheim's Jahrbücher 3. Band, p. 118 ff.

auch ein in abnormer Menge im Holzkörper gebildetes Holzparenchym, als endlich auch Rinde- und Bastgewebe in Gummi umwandeln; das aus den Stämmen ausschwitzende Gummi ist meistens ein Umwandlungsproduct von Rinde- und Bastgewebe. Meine Untersuchungen werden zeigen, dass auch die secundäre Membran der Holzfasern eine Desorganisation in Gummi erleiden kann und dass wir durch mehrere Thatsachen gezwungen werden, gegen Wigand eine Bildung des Gummi's lediglich durch Umwandlung der Cellulose der Zellmembran zu verwerfen, vielmehr anzunehmen, dass die Zellwand bei ihrer Gummificirung gleichzeitig aus den Pflanzensäften mehr oder weniger neues Material zu Gummi assimilirt, dass wir also theilweise einen secretionellen Ursprung dieses Gummi's festhalten müssen.

2) *Schleim der Leinsamen.*

Der Leinsamenschleim wurde gleichfalls von Schmidt*) als zu den Kohlenhydraten gehörig erkannt. Nach Kützing**) färbt sich der Leinsamenschleim durch Jod und Schwefelsäure nur sehr blassblau; er betrachtet ihn daher aus Cellulose und Bassorin gemengt. C. Cramer***) bestätigte die Analyse von Schmidt; nach ihm wird der Schleim unter keinen Umständen, auch im gereinigten Zustande nicht, durch Jod und Schwefelsäure gebläut; er hält ihn aber trotzdem für Cellulose und nimmt keine Verunreinigung mit Gummi an, weil auch andere Zellmembranen sich durch Jod und Schwefelsäure nicht färben. Er erhielt durch Behandlung mit Salpetersäure neben Oxalsäure ein in Wasser und verdünnter Salpetersäure kaum, in Kali ziemlich leicht lösliches Pulver, dessen Körner abweichend von der Schleimsäure aus concentrisch angeordneten, krystallinischen Schuppen oder Nadeln bestehen und deren Lösung in Kali mit Kupfervitriol einen blauen Niederschlag geben sollten, der sich beim Kochen unter Abscheidung von Kupferoxyd rasch schwärzte, ohne dass die darüber stehende Flüssigkeit blau

*) l. c. p. 50.
**) l. c. p. 195.
***) Pflanzenphysiol. Untersuchungen. Zürich, 1855, p. 6, 7.

gefärbt erschiene, während schleimsaures Kupferoxyd nicht so rasch zersetzt werde und in der darüber stehenden Flüssigkeit sich zum Theil mit blauer Farbe löse. Uebrigens erkannte Cramer zuerst die wahre Bedeutung des Leinsamenschleimes als secundärer Membran der äusseren Zellschicht von solcher Mächtigkeit, dass das Lumen der Zelle fast völlig davon ausgefüllt wird*).

Befreit man den mit kaltem Wasser erhaltenen Schleim mittelst Durchpressen durch Leinwand von den Samen, so erhält man eine dickliche, fadenziehende Flüssigkeit, von der sich, auch bei Verdünnung, nur wenig durch Papier filtriren lässt. Erhitzt man den Schleim aber zum Sieden, so stellt er eine der Lösung von arabischem Gummi ganz ähnliche, weit dünnflüssigere, nicht mehr fadenziehende, sondern Tropfen bildende, gleichartige Flüssigkeit dar, welche von Fliesspapier ohne Rückstand aufgenommen wird, bei gehöriger Verdünnung leicht durch Papier filtrirbar ist und beim Erkalten nur wieder wenig dicklicher wird. Filtrirt man den durch Aufkochen dünnflüssig gewordenen Schleim durch dichte Leinwand, so lässt sich ihm ein grosser Theil der darin suspendirten, zahlreichen kleinen Beimengungen verschiedener Art entziehen; es stellt aber auch dann noch eine trübliche Flüssigkeit dar, in welcher man unter dem Mikroskope zahlreiche kleinkörnige und dergleichen fremde Stoffe entdeckt, die sich durch kein Filter zurückhalten lassen. Nach dem Eindampfen hinterbleibt eine gummiartige, amorphe Masse, die sich durch Jod und Schwefelsäure nicht blau färbt. Bei 100° C. verliert sie ihr hygroskopisches Wasser, bei 160° C. beginnt sie sich unter Bräunung und Gewichtsverlust zu zersetzen, schmilzt bei höherer Temperatur unter Abscheidung von Kohle und verbrennt mit heller Flamme.

Durch Alkohol wird der Schleim in weissen Flocken gefällt. Neutrales so wie basisch-essigsaures Bleioxyd schlagen weisse, häutige Flocken der Bleiverbindung nieder. Auch Quecksilberoxydul und Zinnchlorür gaben weisse Flocken. Alkalien und Säuren coaguliren den Schleim

*) l. c. p. 1 ff.

nicht; der mit Kali versetzte giebt mit Alkohol weissliche Flocken der Kaliverbindung. In Kupferoxydammoniak ist der Schleim unlöslich, die Samen quellen darin nicht auf und der Schleim wird davon sogar in Flocken niedergeschlagen. Kupferoxyd wird erst nach dem Kochen des Schleimes mit verdünnten Säuren, also nach seiner Verwandlung in Zucker, reducirt. Salpetersäure liefert Kleesäure und Schleimsäure; die Krystalle der letzteren erscheinen ähnlich denen des Traganthes in fächerartig verbundenen, schuppigen Blättchen, die häufig in kuglige Drusen vereinigt sind; ich kann nicht mit Cramer etwas Abweichendes an ihnen erkennen; auch der Angabe über ihr Verhalten mit Kupfervitriol muss ich entgegentreten. Das Kupfersalz dieser Schleimsäure ist wie das der gewöhnlichen zum Theil in überschüssigem Kali löslich und wird wie dieses beim Kochen nicht geschwärzt.

Zur Aschebestimmung des rohen Schleimes wurden die Samen vor dem Aufquellen durch Waschen mit Alkohol möglichst von Staub befreit, darauf der durch Leinwand abgepresste Schleim verdünnt, aufgekocht und durch dichte Leinwand filtrirt, das Filtrat unmittelbar eingedampft. Der so gewonnene Schleim enthielt bei 100° C. im Luftbade getrocknet 12,14 p.C. Asche. Durch Ausfällen mittelst Alkohol mit einigen Tropfen Salzsäure, Auspressen in Leinwand, Wiedervertheilen in Wasser und mehrmalige Wiederholung dieser Operation wurde endlich ein Schleim gewonnen, der nur noch 1,7 p.C. feste Bestandtheile enthielt. Unter dem Mikroskope zeigte der Schleim auch in diesem Zustande noch vielerlei Beimengungen kleinkörniger Stoffe, die sich ihm auf keine Weise entziehen lassen. Die Angabe Schmidt's, dass sein gereinigter Schleim „vollkommen stickstofffrei" war, dürfte daher wohl nicht wörtlich zu verstehen sein. Der so gereinigte Schleim zeigte genau die nämlichen Reactionen wie der rohe, so dass auch bei diesem durch Aenderung des Gehaltes an unorganischen Bestandtheilen, keine Veränderung seiner chemischen Eigenschaften hervorgebracht wird.

Der Leinsamenschleim stellt die secundäre Membran der oberflächlichen Zellen des Samens dar, sie ist der äusse-

ren und der inneren Wand der Zelle in solcher Mächtigkeit aufgelagert, dass im ausgebildeten Zustande nur eine sehr enge, oft kaum sichtbare Höhle in der Mitte der Zelle übrig bleibt. Im jugendlichen Zustande bestehen diese Zellen nur aus den dünnen primären Membranen, welche nicht aufquellen und mit Jod und Schwefelsäure eine blaue Farbe annehmen, und sind um diese Zeit dicht mit Stärkekörnchen erfüllt, welche später in dem Maasse als sich die schleimigen Verdickungsschichten ablagern, wieder verschwinden, so dass sie vielleicht das Material zur Bildung der letzteren liefern.

Von den zahlreichen übrigen Samenschleimen gehört in die Gruppe des Leinsamenschleimes als der bekannteste der von *Plantago Psyllium*. Auch diesen hat Schmidt*) durch die Analyse als Kohlenhydrat nachgewiesen. Nach Kützing**) soll er sich durch Jod und Schwefelsäure blau färben und daher aus Cellulose gebildet sein. Dagegen hat Cramer***) diese Reaction unter keinen Umständen hervorrufen können.

Die Flohsamen geben mit Wasser einen reichlichen, zähe, gallertartige Massen bildenden Schleim, der sich mittelst Auspressen durch Leinwand leicht von den Samen trennen lässt. In kaltem Wasser vertheilen sich diese Gallertmassen nicht, wohl aber werden sie von heissem Wasser gelöst und bilden dann eine gleichartige, gummöse Flüssigkeit, die sich durch Fliesspapier filtriren lässt und beim Erkalten den Schleim nicht wieder abscheidet, sondern nur wieder wenig dicklicher und fadenziehend wird. Zur Trockne gedampft stellt der Schleim eine braune amorphe Masse dar, die sich durch Jod und Schwefelsäure nicht blau färbt. Die wässrige Lösung wird durch Säuren und Alkalien nicht coagulirt, Alkohol schlägt den Schleim in weissen fadigen Flocken nieder, aus der kalihaltigen Flüssigkeit fällt er die Kaliverbindung. Basisch-essigsaures Bleioxyd und Quecksilberlösung geben eine weisse Gallerte, neutrales essigsaures Bleioxyd und Zinnchlorür keine

*) l. c. p. 48—50.
**) l. c. p. 195.
***) l. c. p. 7.

Fällungen. In Kupferoxydammoniak löst sich der Flohsamenschleim. Kupferoxyd wird erst nach dem Digeriren mit Säuren reducirt. Mit Salpetersäure liefert der Schleim Kleesäure und schuppen- und spiessförmige, zum Theil zu Drusen vereinigte Krystalle von Schleimsäure.

Der Flohsamenschleim bildet ebenfalls die secundäre Membran der oberflächlichen Zellen des Samens, er gehört aber hier nur der Aussenwand an, zeigt eine schichtenförmige Structur und füllt gewöhnlich die Zelle bis zum Verschwinden des Lumens aus.

An diese Gruppe der Samenschleime reiht sich, wenn auch dem inneren Gewebe der vegetativen Organe angehörig, jedoch in chemischer und histologischer Hinsicht hierher gehörig, der Schleim der *Althaea officinalis* an.

Nach Link*) liegt der Eibischschleim in den Zellen der Wurzeln als kleine Körner, wie das Stärkemehl, die aber bei Aufguss von Wasser verschwinden sollen. Durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure erhielt er keine Schleimsäure, sondern nur Kleesäure, wohl aber setzten sich aus der Auflösung in Alkohol beim Erkalten nach dem Kochen zuweilen kleine, rhomboëdrische Krystalle an das Gefäss ab, die sich als Schleimsäure erwiesen, welche schon gebildet in diesem Schleime liege (p. 190).

Schmidt**) fand die ziemlich dünnwandigen Zellen der Altheewurzel ganz mit Stärkekörnern angefüllt, er leugnet aber die Schleimkügelchen Link's; vielmehr scheinen ihm die Stärkekörner in dem Schleime der Wurzel eingebettet zu sein. Den Schleim führte er in Zucker über, er hatte die Zusammensetzung der übrigen Schleime. Nach Kützing***) soll auch dieser mit Jod und Schwefelsäure sich blau färben und daher Cellulose sein; er scheint ihn auch für Verdickungsschichten der Zellmembran zu halten. Auch Wigand†) hält ihn für die secundäre Zellmembran, er beobachtete in der Mitte der Schleimzellen mehr oder weniger deutliche Spuren einer undeutlich begrenzten Höhle.

*) Schweigger's Journal, Band **136**, p. 186 ff.
**) l. c. p. 53, 54.
***) l. c. p. 195.
†) l. c. p. 149.

Werden die im Handel vorkommenden Rhizome der Althäa zerkleinert und mit kaltem Wasser ausgezogen, so erhält man einen gelblich gefärbten, fadenziehenden Schleim, welcher genügend verdünnt sich leicht durch Papier filtriren und so vom Stärkemehl und dem Zellgewebe trennen lässt. Der durch Ausfällen mit Alkohol gewonnene Schleim in Wasser gelöst, mit Kali und Kupfervitriol erwärmt, reducirt Kupferoxyd nicht, wohl aber nachdem er mit Säuren gekocht, also in Zucker übergeführt worden ist. Alkohol fällt aus der kalihaltigen Flüssigkeit die Kaliverbindung des Schleimes. Mit neutralem sowie basisch-essigsaurem Bleioxyd, mit Quecksilberoxydul und Zinnchlorür erhält man weisse Niederschläge. In Kupferoxydammoniak ist der Altheeschleim löslich. Zur Trockne gebracht stellt er eine glasartig amorphe Masse gar, welche durch Jod und Schwefelsäure nicht blau gefärbt wird.

Wenn man zerkleinerte Altheewurzel mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so erhält man in der Flüssigkeit Kleesäure; der aus dem unveränderten Zellgewebe bestehende Absatz aber zeigt sich erfüllt mit kleinen, rundlichen, meist mehr oder weniger eckigen, aber keine deutlichen Formen aufweisenden Krystallkörnern, welche in Säuren unlöslich, aber leicht löslich in Kali sind und deshalb wohl für Schleimsäure zu halten sind, wenngleich ihre Gestalt von der der gewöhnlichen Schleimsäure sehr abweicht. Eine nähere Untersuchung liess sich wegen des geringen Materials nicht anstellen. In dem unbehandelten Schleime sind dergleichen Krystalle, wie sie Link beschreibt, nicht aufzufinden; eine natürliche Schleimsäure dürfte daher in der Altheewurzel wohl nicht anzunehmen sein.

Das Parenchym des Althäarhizomes besteht aus zartwandigen, mit Stärkemehl und mit einem wässrigem Safte erfüllten Zellen. In diesem Gewebe zerstreut liegen die Schleimzellen. Der Schleim füllt die Zellen meist ganz aus, doch ist er als eine secundäre Membran von grosser Mächtigkeit zu betrachten, wie nicht nur daraus, dass meist noch eine centrale Höhle erkennbar ist und dass Alkohol die Schleimmasse in concentrisch um die Höhle liegende Schichten differenzirt, sondern vor allen Dingen aus der Entwickelungsgeschichte unzweifelhaft hervorgeht.

3) *Schleim der Quittensamen.*

Schmidt*) zeigte, dass auch der Quittenschleim durch Säuren in Zucker übergeführt werden kann, dass dabei aber ein grosser Theil coagulirt zurückbleibt, den er für die contrahirte Zellmembran hielt, während der Zellinhalt in Zucker und Gummi umgewandelt worden sei, und bewiess durch die Elementaranalyse die Stellung dieses Körpers unter den Kohlenhydraten. Weiterhin aber schreibt er dem Schleime die ihn von den übrigen unterscheidende Eigenthümlichkeit zu, durch Säuren sowie durch Kali coagulirt zu werden, und zeigte zugleich, dass nach Entfernung der letzten Spur von Säure oder Alkali mittelst Auswaschen die Gallerte immer noch in kaltem wie heissem Wasser unlöslich bleibe. Nach Kützing**) gehört der Quittenschleim zur Cellulose, weil er sich durch Jod und Schwefelsäure blau färbe, und da er bisweilen gefunden habe, dass die Schleimzellen ohne Zusatz von Schwefelsäure durch Jodtinctur blassblau werden, so hält er ihn für mit Amylum vermischt. Cramer***) bestätigte die Analyse von Schmidt und die Umwandlungsfähigkeit in Zucker. Er erhielt durch Behandlung mit Salpetersäure und Schwefelsäure eine explodirende Nitroverbindung, mit verdünnter Salpetersäure nur Kleesäure. Durch Jod und Schwefelsäure färbte er den Schleim blau; er hält ihn gleichfalls für der Cellulose verwandt, erkannnte auch, dass er die Verdickungsschichten der oberflächlichen Zellen des Samens bildet.

Wird ein dünner Querschnitt durch die Epidermis des Quittensamens mit Wasser betupft, so zeigt sich, dass die die Zelle ganz ausfüllende aufquellbare Substanz aus abwechselnden kappenförmigen mit der Convexität der Basis zugekehrten Schichten eines in Wasser löslichen und eines unlöslichen Theiles besteht. Der letztere erscheint in kappenförmigen Lamellen, die sich im Wasser ungelöst, nur

*) l. c. p. 46, 47.
**) l. c. p. 195.
***) l. c. p. 6 ff.

aufgequollen in ihrer Form erhalten. Damit stimmt überein, dass der durch Aufquellen der Samen und Ausdrücken durch Leinwand gewonnene und bis zur Dünnflüssigkeit verdünnte Schleim, selbst nach dem Kochen, keine homogene, sondern an den Gefässwänden wellig herabrinnende Flüssigkeit darstellt, welche sich beim Filtriren durch Papier in ein homogenes Filtrat und einen auf dem Filtrum zurückbleibenden, gallertartigen Schleim scheiden lässt. Noch leichter sind beide Theile zu trennen durch Zusatz von Kalilauge oder Säure, wodurch der unlösliche Theil coagulirt wird und auch nachdem alles Kali oder alle Säure ausgewaschen ist, als Coagulum zurückbleibt. Die wässerige Lösung des löslichen Theiles stellt nach dem Eindampfen eine glasartig amorphe Masse dar, welche durch Jodtinctur nach dem Eintrocknen derselben weinroth gefärbt wird. Zusatz von Wasser bringt hierauf eine sehr bald wieder verschwindende blaue Farbe hervor, dagegen erzeugt Schwefelsäure eine viel beständigere, tiefe Bläuung. Der im Wasser vertheilte Schleim nimmt nie diese Färbung an. Alkohol fällt den löslichen Theil des Schleimes; auch in der kalihaltigen Flüssigkeit bringt er eine Trübung hervor, welche sich nach einiger Zeit, besonders beim Schütteln, als ein käsig flockiger, an den Gefässwänden haftender Niederschlag absetzt; diess ist die Kaliverbindung des löslichen Theiles des Quittenschleimes. Aehnliche Fällungen werden auch durch essigsaures Bleioxyd, Quecksilberoxydul und Zinnchlorür hervorgebracht. Die unveränderte Flüssigkeit reducirt Kupferoxyd nicht, sondern erst nach längerem Kochen mit verdünnten Säuren.

Der in Wasser, Kali und Säuren unlösliche Theil des Quittenschleimes stellt zur Trockne gebracht ebenfalls eine spröde, amorphe Masse dar, welche ganz dasselbe Verhalten zu Jod, Wasser und Schwefelsäure zeigt, wie der lösliche Theil. Beim tagelangen Digeriren mit verdünnter Schwefelsäure erhält er sich unverändert als unlösliche, weissliche Flocken; nur in ziemlich concentrirter Säure quillt er auf und löst sich, wird aber auf Zusatz von Wasser, wie die gewöhnliche Cellulose, in weissen Flocken wieder niedergeschlagen. Kupferoxydammoniak löst den Schleim nicht auf.

Der ursprüngliche Schleim wird durch neutrales sowie basisch-essigsaures Bleioxyd als eine weisse Gallerte ausgeschieden, ebenso durch Quecksilberoxydul, Zinnchlorür und Eisenchlorid. Der durch Bleiessig bewirkte Niederschlag enthält immer reinen Schleim eingeschlossen, daher denn die früher zur Analyse verwendeten Bleifällungen so unconstante Resultate lieferten.

Wird Quittenschleim mit verdünnter Salpetersäure zum Sieden erhitzt, so bleibt immer ein Theil als weisse Flocken unlöslich; die Flüssigkeit enthält Kleesäure, aber keine Schleimsäure; auch concentrirte Säure lieferte nur Kleesäure.

Der rohe Quittenschleim enthält bei 100 ° C. getrocknet 10,35 p.C. Asche. Durch Behandeln mit salzsäurehaltigem Alkohol wird ihm die grösste Menge der unorganischen Bestandtheile entzogen; auf diese Weise behandelter Schleim enthielt nur noch 1,87 p.C. feuerfeste Substanzen. Auch in dieser Form stimmte er in allen Eigenschaften mit dem rohen Schleime überein, so dass auch hier eine Aenderung des Gehaltes an unorganischen Bestandtheilen eine Aenderung der chemischen Eigenthümlichkeiten des Schleimes nicht hervorbringt.

In unreifen Samen werden die oberflächlichen Zellen nur aus den dünnen primären Membranen, welche nicht aufquellen und mit Jod und Schwefelsäure sich blau färben, gebildet, und ihr Inhalt besteht aus einem trüben Protoplasma, welches nur spärliche Stärkekörnchen enthält. Später lagern sich dann die kappenförmigen schleimigen Verdickungsschichten auf der Innenseite der Aussenwand ab. Dieser Prozess erfolgt ziemlich rasch, so dass binnen Kurzem die Zelle bis auf eine, im Grunde liegende, kleine, oft ganz undeutliche Zellenhöhle mit den Verdickungsschichten ausgefüllt und dafür ihres Inhaltes verlustig gegangen ist. Schon bei ihrer ersten Entstehung zeigen diese Verdickungsschichten die Fähigkeit in Wasser aufzuquellen und mit Jod eine weinrothe, auf Zusatz von Schwefelsäure eine blaue Farbe anzunehmen.

Hieran schliesst sich in physikalischer und chemischer Hinsicht ein anderer die secundären Membranen von Pflan-

zenzellen bildender Stoff, den Schleiden[*]) wegen seiner angeblichen Löslichkeit in kochendem Wasser und seiner Fähigkeit mit Jod allein sich leicht blau zu färben, als *Amyloid* von der Cellulose unterschied.

Die Cotyledonzellen von *Tropaeolum majus* bestehen aus einer dünnen, durch Jod sich nicht färbenden primären und einer von Tüpfelkanälen unterbrochenen, stärkeren, durch Jod sich sofort bläuenden secundären Membran. Jod und Schwefelsäure färben die primäre Membran bräunlich, die secundäre ebenfalls tiefblau. In starker Schwefelsäure quellen die secundären Membranen gleichmässig auf und bilden eine homogene Masse, die sich mehr und mehr in der Flüssigkeit vertheilt, die primären Membranen bleiben als höchst feines Netzwerk unverändert. In Kupferoxydammoniak quellen die secundären Membranen ebenfalls auf, ohne sich jedoch wirklich zu lösen. Mit kaltem Wasser bleibt das Zellgewebe unverändert, werden dagegen Durchschnitte durch den Samen einige Zeit mit Wasser gekocht, so bleiben zwar die primären Membranen unverändert, aber die Verdickungsschichten erscheinen beträchtlich aufgequollen und haben ihre scharfen Contouren mehr oder weniger verloren; Jod bringt die frühere Wirkung hervor. Pulverisirt man die von der korkigen Hülle befreiten Samen, entfernt aus dem Pulver durch Waschen in Leinwand den aus körniger, stickstoffhaltiger Substanz bestehenden Zellinhalt, bis die Waschflüssigkeit nicht mehr getrübt wird, und kocht das reine Zellgewebe mit Wasser, so erhält man eine gummöse, klare Flüssigkeit, die durch Filtration von dem Rückstande getrennt werden kann. Alkohol schlägt daraus eine durchsichtige Gallerte, den löslichen Theil der Zellwand, nieder. Wird die Flüssigkeit zur Trockne gebracht, so erhält man eine farblose, glasartig amorphe Masse, welche sich durch Jod sofort blau färbt. Die Flüssigkeit wird nur schwer von Jod gefärbt, nach einigen Tagen nimmt sie damit eine dunkelgrüne Farbe an. Eine vollständige Auflösung der secundären Membran konnte aber selbst durch tagelanges Kochen nicht erzielt werden, der grössere

*) Beiträge, 1, p. 168.

Theil verharrte in einem weichen, aufgelockerten Zustande. Wenn v. Mohl*) gegen Schleiden jegliche Auflöslichkeit dieses Stoffes in Wasser bestreitet, so geht daraus nur hervor, dass er die Versuche nicht angestellt hat.

Wenngleich wir durch diese doch nur unwesentlichen Eigenthümlichkeiten dieses Stoffes nicht berechtigt werden können, denselben von der Cellulose zu trennen und als einen besonderen Körper zwischen diese und das Stärkemehl zu stellen, so können wir doch nicht verkennen, dass er sich zu dem letzteren wenigstens in physiologischer Beziehung in interessanter Weise hinneigt. Denn während die als Reservestoffe bestimmten ternären Körper in der Regel in Gestalt von Stärkemehl oder fettem Oel in den Samen deponirt werden, ist hier der Reservestoff in Gestalt einer Zellmembran aufgespeichert, denn beim Keimen werden die secundären Membranen, die die grösste Masse des Samens ausmachen, fast vollständig resorbirt.

4) *Schleim der Orchisknollen (Salep).*

Schmidt**) scheint die ganze Salepknolle für Salepschleim zu halten. Er liess pulverisirte Knollen in Wasser aufquellen, digerirte längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure und erhielt in dem wiederholt ausgewaschenen Absatze die Zellmembran, die den unlöslichen Theil des Schleimes, das sogenannte Salepbassorin darstelle. Die abgegossene Flüssigkeit enthielt ausser Zucker noch Gummi. Beide Bestandtheile des Saleps wurden von ihm der Elementaranalyse unterworfen und als Kohlenhydrate erkannt. Im frühesten Zustande soll die Salepknolle einen homogenen Schleim enthalten, aus welchem während der Vegetation der Knollen nach und nach immer mehr feinkörniges Stärkemehl sich bilden soll, das endlich diese Zellen ganz erfüllt, allmählich gegen Ende der Vegetation denselben Prozess scheinbar rückgängig durchlaufend sich wieder verflüssigt, so dass in dem homogenen, gelatinösen Zelleninhalte nur noch einzelne Stärkekörnchen deutlich wahrnehmbar

*) Vegetabilische Zelle, p. 35.

**) l. c. p. 41—44.

bleiben. Nach Kützing*) findet sich dagegen der Schleim in den grossen Zellen der Orchisknollen, er färbe sich durch Jod und Schwefelsäure blau und bestehe deshalb aus Cellulose; auch diesen scheint er als der Zellmembran angehörig zu betrachten. Cramer**) hält den Salepschleim, sowie den mancher anderer Wurzeln für Verdickungsschichten der Zellmembran und deshalb nahe verwandt mit der Cellulose, ohne jedoch dafür irgend einen Versuch anzuführen. Auch nach Wigand***) stellt der Schleim die aufgequollenen Verdickungsschichten der Zelle dar.

Werden pulverisirte Salepknollen mit Wasser übergossen und wiederholt umgerührt, so erhält man einen dicklichen, aber nicht fadenziehenden, sondern Tropfen bildenden, trüben Schleim, welcher mittelst Filtriren durch Papier geklärt werden kann, wobei auf dem Filter nur die Zellmembranen, das Stärkemehl und andere körnige Stoffe ohne einen Rest des Schleimes zurückbleiben. Der filtrirte Schleim erscheint fast völlig klar und ganz farblos und stellt eingedampft eine gummiartig amorphe Masse dar, welche bei 100° C. ihr hygroskopisches Wasser verliert und bei 160° C. unter Gewichtsverlust und Bräunung sich zu zersetzen beginnt, sie nimmt mit blossem Jod nur eine gelbe, jedoch mit Jod und Schwefelsäure eine schmutzig violete bis blaue Farbe an. Die wässerige Lösung wird durch Alkohol in weissen Flocken gefällt. Säuren und Alkalien geben keine Fällungen, wohl aber wird aus der kalihaltigen Flüssigkeit durch Alkohol die Kaliverbindung in weissen Flocken niedergeschlagen. Bassisch-essigsaures Bleioxyd, ebenso das neutrale nach einiger Zeit, geben einen reichlichen, weissen, gallertartigen Niederschlag. Andere Reagentien bewirken keine Fällungen. Wird der rohe Schleim mit Kali und Kupfervitriol erwärmt, so erfolgt keine Reduction des Kupferoxyd's, wohl aber, wenn er vorher mit verdünnten Säuren digerirt, also in Zucker übergeführt worden ist.

*) l. c. p. 194, 195.
**) l. c. p. 8.
***) l. c. p. 149.

Pulverisirte Salepknollen mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, geben keine Schleimsäure, sondern nur Kleesäure.

Der rohe, durch Filtriren von den Formelementen befreite Schleim enthielt 3,14 p.C. Asche. Da in dieser Asche auch die unorganischen Bestandtheile aus den Säften der übrigen, keinen Schleim führenden Zellen mit enthalten sind, so hat diese Zahl keinen weiteren Werth; sie diente nur zum Vergleich mit den Aschenmengen des gereinigten Schleimes. Der letztere wurde dargestellt durch Ausfällen mit Alkohol, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, Ausdrücken in Leinwand, Wiedervertheilen in Wasser und mehrmalige Wiederholung dieser Operation. Auf diese Weise wurde endlich ein fast vollkommen von unorganischen Bestandtheilen befreiter Schleim (Asche weniger als 0,1 p.C.) erhalten. Dagegen lässt er sich von mikroskopisch kleinkörnigen, organischen Beimengungen nicht völlig befreien, und während Schmidt sogar in der rohen Knolle „kaum Spuren von Stickstoff" gefunden zu haben angiebt, fand ich in einem bis zu 0,57 p.C. Asche gereinigten Schleime noch einen Stickstoffgehalt von 1,3 p.C. Jener fast völlig von unorganischen Substanzen befreite Schleim zeigte sich in jeder Beziehung mit dem rohen genau übereinstimmend.

Das Parenchym der Salepknollen besteht aus zweierlei Zellenarten: aus kleineren, einen wässrigen Saft führenden und mit Stärkekörnchen erfüllten Zellen und aus zwischen diesen zerstreuten grösseren Zellen, die den Schleim in höchst concentrirter Gestalt einschliessen, dagegen durchaus keine körnigen Formelemente enthalten; nur in der Mitte des schleimigen Inhalts liegt ein Bündel nadelförmiger Krystalle von kleesaurem Kalk. Der Schleim ist als Zelleninhalt zu betrachten; er entsteht dadurch, das in den jungen noch mit Protoplasma erfüllten Zellen an einer Seite des Zellenkernes das Bündel nadelförmiger Krystalle anschiesst und alsbald in einem kleinen, klaren Schleimtröpfchen eingebettet erscheint. Letzteres vergrössert sich dann rasch, verdrängt das Protoplasma sammt dem Zellenkern gegen die Wand der Zelle, die letzteren Bildungen schwinden, und der Schleim stellt den alleinigen Inhalt der Zelle dar.

Aus Vorstehendem geht hervor, dass, wenn wir die Erzeugung von Schleimsäure durch Salpetersäure und die Unfähigkeit, durch Jod und Schwefelsäure blau gefärbt zu werden, als Unterschiede des Gummi's von der Cellulose betrachten, die bisher als Pflanzenschleime aufgezählten Körper, zum Theil dem Gummi angereiht werden müssen. Zugleich würde sich die Nothwendigkeit herausstellen, die Unlöslichkeit in Wasser und das Auftreten als organisirte Membran nicht mehr unter der Charakteristik der Cellulose aufzuführen, zumal da bekannt ist, dass durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Cellulose eine in Wasser lösliche Modification der letzteren erzeugt wird.

Ferner ergiebt sich, dass das Verhalten dieser Körper zu Wasser am allerwenigsten geeignet sein kann, eine chemische Eintheilung derselben darauf zu gründen, wie man es bei der Unterscheidung in Schleime und Gummata gethan hat; denn wir haben gesehen, dass derselbe Körper aus einer löslichen und einer unlöslichen Modification gemengt in der Pflanze auftreten kann, dass die Verwandtschaft eines und desselben dieser Körper zu Wasser künstlich erhöht werden kann, und wir können endlich nicht leugnen, dass hier vielfache Uebergänge zwischen Lösung und Aufquellung stattfinden.

Wenn wir endlich gesehen haben, dass die Eigenschaften dieser Körper fortwährend dieselben bleiben, soweit man auch ihre Befreiung von den unorganischen Beimengungen treiben mag, ja wenn diese Beständigkeit sich sogar bis auf ihre kleinsten Eigenthümlichkeiten, die sich besser beobachten als beschreiben lassen, erstreckt, so können wir wohl unmöglich mit Schmidt allen diesen Körpern einen gleichen Grundstoff, der durch Verbindung mit unorganischen Substanzen die abweichenden Eigenschaften der ersteren annehmen soll, zuschreiben, sondern wir müssen alle diese Eigenthümlichkeiten als in der Constitution des organischen Körpers selbst begründet annehmen, und es scheint sich uns somit in dieser Gruppe von organischen Körpern vielleicht ein ähnlicher Reichthum an Isomerien eröffnen zu wollen, wie in der Familie der Kohlenwasserstoffe.

Auch der in der Pflanzenchemie verbreiteten Ansicht, zu der sich namentlich v. Mohl*) hinneigt, dass es nur einen Zellstoff gebe, der in reinem Zustande stets ein und dieselben Eigenschaften besitze, der aber durch den verschiedenen Gehalt an eingelagerten, fremden Stoffen die zahlreichen Modificationen, in denen wir der Cellulose in der Pflanze begegnen, annehmen soll, stellen sich hiernach positive Thatsachen entgegen.

Leipzig, im Juli 1865.

LI.
Notizen.

1) Ueber die Zusammensetzung des Guignet'schen Grüns

theilt Scheurer-Kestner neuerdings folgendes mit (Bull. de la soc. chim. Juin. 1865, p. 413).

Während in einer früheren Arbeit des Verf. (dies. Journ. 94, 415) die Frage über die Bildung dieses Chromoxydhydrates offen bleiben musste, so hat sich jetzt durch weitere Versuche herausgestellt, dass die früher ausgesprochene Vermuthung, zur Bildung desselben sei ein Alkali nöthig, durch die Darstellung des Guignet'schen Grüns ohne ein Kali- oder anderes Alkalisalz widerlegt wird.

Ersetzt man nämlich in dem gewöhnlichen Verfahren das doppeltchromsaure Kali durch Chromsäure, so erhält man eine blasige Masse, welche sich in Wasser zu einem mit dem Guignet'schen Grün identischen Chromoxydhydrat unter Lösung der Borsäure umwandelt. Auch bei Anwendung von Chromoxydhydrat ist das Resultat dasselbe. Borsaures Chromoxyd mit Wasser zusammengebracht, zersetzt sich unter Abscheidung eines reichlichen Niederschlags von grünem Chromoxydhydrat, welches ebenfalls mit dem Guignet'schen Grün identisch ist. Der so erhaltene Nie-

---

*) l. c. p. 35.

derschlag wurde heiss ausgewaschen, dann mit heisser verdünnter Aetznatronlösung behandelt, gewaschen und bei 110° getrocknet.

Die Analyse ergab:

Angewandte Substanz	1,1725	
Wasser		0,1910
Verlust beim Erhitzen mit Flusssäure		0,0090

Es entspricht der Formel $\left.\begin{matrix}2Cr_4\\H_6\end{matrix}\right\}O_9$

	Berechnet.	Gefunden.
Wasser	15,06	16,3

Der Verlust durch Behandlung mit Flusssäure rührt von etwas noch darin vorhandener Borsäure her.

Bei Verwendung des gewöhnlichen Chromoxydhydrats für die Darstellung des Grüns muss die Menge der Borsäure zur Erleichterung des Schmelzens vergrössert werden.

Es bildet sich bei der Darstellung des Guignet'schen Grüns zuerst also borsaures Chromoxyd, welches sich in Berührung mit Wasser, ebenso wie das Eisen- und das Thonerdeborat in Hydrat und freie Borsäure zerlegt. Das Alkali im doppeltchromsauren Kali hat keine weitere Wirkung, als dass es mit der Borsäure verbunden das leichtere Schmelzen der Masse befördert.

---

2) Rotationsvermögen des Chinins.

Von de Vry und Alluard.

(Compt. rend. t. 59, p. 201.)

Der eine von uns hat bei vielfachen Untersuchungen amerikanischer und ostindischer Chinarinden gefunden, dass das 1843 von Bouchardat bestimmte Rotationsvermögen des Chinins nicht ganz richtig ist und wir haben daher dasselbe von Neuem mit einem von Duboscq construirten Biot'schen Apparat bestimmt.

1) Krystallisirtes schwefelsaures Chinin. Wir benützten das im Handel unter der Bezeichnung: drei Siegel (*trois cachets*) bekannte Salz. Es wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung in einem Rohr von 150 Mm.

Länge beobachtet; 41 C.C. derselben enthielten bei 25° 4 Grm schwefelsaures Chinin. Es fand sich für die Uebergangsfarbe $\alpha = -32^0$ L.

Demnach ist das Rotationsvermögen dieses Sulfats:

$(\alpha)j = -218,67^0$ oder $(\alpha)r = -167,64^0$ nach Links*)

berechnet nach der Formel $(\alpha)j = \alpha\frac{V}{lp}$, worin p das Gewicht der in der Lösung enthaltenen activen Substanz, V das Totalvolumen der Lösung, in welchem p Grm. gelöst sind; l die Länge der Röhre, α die Ablenkung für die Uebergangsfarbe bedeutet.

2) Wasserfreies schwefelsaures Chinin. 0,909 Grm. des obigen Salzes verloren in einem trockenen Luftstrom bei 120° 0,143 Grm. Wasser. 4 Grm. des krystallisirten Salzes entsprechen also 3,422 Grm. wasserfreiem und man erhält daher durch Einsetzung dieses Werthes für p

$(\alpha)j = -255,6^0$ oder $(\alpha)r = -195,96^0$ L.

3) Chinin in Alkohol gelöst. Eine Lösung des krystallisirten Salzes in verdünnter Schwefelsäure wurde bis 25° in einen Ueberschuss von Aetznatronlösung gegossen, der gewaschene und an der Luft getrocknete Niederschlag wurde darauf im Wasserbade erhitzt bis er nichts mehr an Gewicht verlor und von dem auf solche Weise erhaltenen Chinin 1,495 Grm. in Alkohol gelöst. V = 25 C.C. bei 23°; l = 200 Mm.; Ablenkung $= -21,5^0$ L. also:

$(\alpha)j = -179,76^0$ oder $(\alpha)r = -137,81^0$ L.

4) Chinin in Essigsäure gelöst. 1,660 Grm. des in 3) erhaltenen Chinins wurden in verdünnter Essigsäure gelöst. V = 25 C.C. bei 23°; l = 200 Mm.; Ablenkung -36^0 L also:

$(\alpha)j = -271,08^0$ oder $(\alpha)r = -207,82^0$ L.

5) Chinin in verdünnter Schwefelsäure gelöst. p = 1,156 Grm.; V = 25 C.C. bei 25°; l = 200 Mm.; Ablenkung 25,25° L. also:

$(\alpha)j = -273,03^0$ oder $(\alpha)r = -209,32^0$ L.

Aus 4 und 5 geht hervor, dass das Rotationsvermögen

---

*) j = *jaune*, gelb; r = *rouge*, roth.

des Chinins beim Lösen in schwachen oder starken inactiven Säuren dasselbe bleibt.

6) Reines Chinin in Alkohol gelöst. Die meisten Sorten schwefelsaures Chinin des Handels enthalten noch Cinchonin, Chinidin oder Cinchonidin, deren Gegenwart durch die gewöhnlichen Reagentien nicht erkannt werden kann, welche sich aber durch Bestimmung des Molekularrotationsvermögens verschiedener Sulfate des Handels angiebt. Das beste Mittel zur Darstellung reinen Chinins ist das von Herapath entdeckte Jodchinin-Bisulfat, welches wegen seiner viel geringeren Löslichkeit sich von den ähnlichen Verbindungen anderer Alkaloide gut trennen lässt. Wir stellten uns deshalb diese Verbindung dar, zerlegten sie durch eine wässrige Lösung von Schwefelwasserstoff und zersetzten die erhaltene Lösung von Chininsulfat durch überschüssige Aetznatronlösung. Der Niederschlag, welcher bei 23° die Consistenz eines weichen Harzes hatte, wurde gewaschen und im Wasserbade vollkommen ausgetrocknet, er war dann hart und zerreiblich. 1,390 Grm. desselben wurde in Alkohol gelöst, V = 25 C.C. bei 25°; l = 200 Mm.; Ablenkung = —20,5° L. also:

$$(\alpha)j = -104{,}35^0 \text{ oder } (\alpha)r = -141{,}33^0 \text{ L.}$$

7) Reines Chinin in verdünnter Essigsäure gelöst. 1,110 Grm. des in 6) erwähnten Chinins in 25 C.C. verdünnter Essigsäure bei 24° gelöst; l = 200 Mm.; Ablenkung = —25,5° L. also:

$$(\alpha)j = -287{,}16^0 \text{ oder } (\alpha)r = -220{,}16^0 \text{ L.}$$

Versuch 6 und 7 verglichen mit 3 und 4 und den bis jetzt bekannten Versuchen über das Rotationsvermögen des Chinins zeigen wie wichtig es ist, dieses Alkaloid auf die von uns erwähnte Art zu reinigen, wenn es zu genaueren Rotationsversuchen benutzt werden soll.

---

3) Ueber die Trijodphenylsäure.

Früher schon war es Schützenberger gelungen, durch Einwirkung von Chlorjod auf Phenylsäure *Mono-* und *Dijodphenylsäure* zu erhalten, von denen die erste flüssig ist,

die letztere, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in feinen weissen Nadeln erhalten wird.

Durch Vergrösserung der angewandten Menge Chlorjod ist es dem Verfasser neuerdings gelungen, auch die *Trijodphenylsäure* darzustellen (Bullet. d. l. soc. chim. Aout. 1865, p. 102.) Nach vollendeter Reaction wird das Product mit kohlensaurem Natron behandelt und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Der aus Di- und Trijodphenylsäure bestehende Niederschlag wird mit Alkohol von 60 Proc. ausgekocht und so alle Dijodphenylsäure entfernt.

Aus einer Lösung in starkem Alkohol kann die Trijodphenylsäure durch freiwilliges Verdunsten des Alkohols in kugligen Concretionen, aus kleinen Nadeln von gelber Farbe bestehend, erhalten werden. In Aether sind dieselben leicht löslich, und beim Erhitzen entwickeln sie starke Joddämpfe. Die Analyse ergab:

			I.	II.
C_6	72	15,25	16,19	—
H_3	3	0,63	0,72	—
I_3	381	80,72	—	79,11
O	16	3,40	—	—
	472	100,00		

Nach erschöpfender Behandlung mit Alkohol blieb eine gelbe in Alkohol unlösliche, in Aether leicht lösliche Substanz zurück, deren nadelförmige Krystalle eine der Formel $C_{10}H_4J_2$ entsprechende Zusammensetzung hatten.

			I.	II.
C_{10}	120	31,74	28,14	—
H_4	4	1,05	1,38	—
J_2	254	67,21	—	69,7
	378	100,00		

Wahrscheinlich rührt dieses Product nicht von der Phenylsäure, sondern von einer Verunreinigung derselben her.

Als zur Darstellung einer noch höheren Jodverbindung Trijodphenylsäure und Chlorjod auf einander wirkten, wurde indessen alles Jod frei, und es bildete sich *Pentachlorphenylsäure,* die durch Sublimation in schönen weissen Nadeln von 3—4 Centimeter Länge erhalten werden konnte. Die Resultate der Analyse stimmten sehr gut mit der Theorie.

Durch überschüssiges Chlorjod kann man also aus Phenylsäure denselben Körper erhalten, welchen Laurent durch Wirkung von Chlor auf eine Lösung von Trichlorphenylsäure erhielt.

---

4) Bemerkungen über den gewöhnlichen Gang der qualitativen Analyse

theilt C. L. Bloxam (Journ. of the chemic. soc. Ser. 2, vol. 3, p. 97) mit. *Reduction des Zinnoxyds durch Schmelzen mit Cyankalium.* Da das käufliche Cyankalium häufig schwefelsaures Kali enthält, so erhält man bei der Reduction des Zinnoxyds mit jenem etwas Schwefelzinn, bei geringerer Menge von Kalisulfat als SnS, bei grösserer als SnS_2.

10 Grm. SnO_2 wurden mit 50 Grm. käuflichem Cyankalium, welches etwas Sulfat enthielt, geschmolzen. Statt 7,8 Grm. Zinn wurden nur 7,1 Grm. erhalten und aus der Schmelze schied sich beim Behandeln mit heissem Wasser eine nicht unbedeutende Menge schwarzes SnS ab, während die Lösung mit Salzsäure einen schwachen gelben Niederschlag gab.

10 Grm. SnS_2 wurden mit 50 Grm. desselben Cyankaliums und 5 Grm. Kalisulfat geschmolzen. Jetzt wog der Zinnregulus nur 6,6 Grm., aber beim Behandeln der Schmelze mit heissem Wasser blieb kein schwarzer Rückstand, sondern es schied sich auf Zusatz von Salzsäure zur Lösung eine bedeutende Menge von gelbem SnS_2 aus.

Da nun zur Auffindung des Zinns die Probe gewöhnlich mit Cyankalium geschmolzen wird, wird es nöthig sein, bei Anwendung des käuflichen Salzes nicht nur auf Zinnmetall, sondern auch auf schwarzes und gelbes Schwefelzinn zu achten.

Hat man kein Cyankalium bei der Hand, so kann man das Zinnoxyd auch durch Ferridcyankalium reduciren, wobei sich eine Legirung von Eisen und Zinn bildet, die in Salzsäure löslich ist.

Auffindung des Zinks. Gegenüber den mannichfachen Uebelständen, die bei der jetzigen Methode das Zink nach-

zuweisen vorkommen, wird folgender Weg vorgeschlagen. Das fragliche Schwefelzink wird auf dem Filter in heisser verdünnter Salpetersäure gelöst, und die Lösung mit etwas Kobaltnitrat, so dass sie kaum röthlich gefärbt erscheint, und darauf mit überschüssigem kohlensauren Natron versetzt. Die Flüssigkeit wird einige Minuten zum Sieden erhitzt, der Niederschlag filtrirt, ausgewaschen und sammt dem Filter auf dem Platinblech verbrannt.

Hat man einen Ueberschuss von Kobalt vermieden, so ist der Rückstand schön grün gefärbt, was nach dem Pulvern der Masse noch besser hervortritt.

Aus ammoniakalischer Lösung kann durch Schwefelammonium noch $\frac{1}{10000}$ Zink nachgewiesen werden, durch Ferridcyankalium sicher nur $\frac{1}{5000}$.

Auffindung der Magnesia. Der jedem Analytiker bekannte flockige Niederschlag mit phosphorsaurem Natron, statt des erwarteten krystallinischen der phosphorsauren Ammoniakmagnesia, besteht aus einem Thonerdephosphat.

Die mineralischen Bestandtheile eines Filtrirpapiers waren neben Kieselsäure und Thonerde noch Kalk-, Magnesiacarbonat und Eisenoxyd, ausserdem kleinere Mengen Kalk-, Kali- und Natronsulfat und Spuren von Phorphorsäure, Kobaltoxyd und Bleioxyd.

---

5) Verseifung der Fette durch Schwefelalkalien.

Pelouze (Compt. rend. t. **59**, p. 22) hat gefunden, dass die Schwefelalkalien mit grossem Vortheil zur Verseifung der Fette angewendet werden können. Er stellte zu dem Zweck durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Seifensiederlauge und mehrmaliges Umkrystallisiren Einfach-Schwefelnatrium NaS,9HO dar, welches vollkommen frei von Aetznatron war.

Mischt man neutrale Fette mit diesem Salze, so werden dieselben schon nach sehr kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur vollständig verseift. So gab z. B. eine Mischung von gleichen Theilen krystallisirtem Schwefelnatrium, Olivenöl und Wasser nach 10 Tagen, in manchen Fällen schon nach 5—6 Tagen eine vollständig verseifte Masse, in wel-

cher Seife, Glycerin, Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium und der Ueberschuss des angewendeten Schwefelnatriums nachgewiesen werden konnte. Mischt man diese Masse mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser, so enthält die Flüssigkeit, auf welcher die Seife schwimmt, Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium, dessen Gegenwart man mit einem neutralen Manganoxydulsalz nachweisen kann, indem es damit einen reichlichen Niederschlag von Schwefelmangan und eine lebhafte Entwicklung von Schwefelwasserstoff giebt. Durch Kochen der Flüssigkeit entwickelt sich aller Schwefelwasserstoff unter Zurücklassung von Schwefelnatrium.

Die Analyse der in der Kälte entstehenden Producte zeigt, dass 1 Aeq. Schwefelnatrium durch Zersetzung von Wasser 1 Aeq. Natron, welches die Fette verseift und 1 Aeq. Schwefelwasserstoff liefert, der mit einem zweiten Aeq. Schwefelnatrium zu Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium zusammentritt. Es geben also 2 Aeq. neutrales Natriumsulfhydrat 1 Aeq. Bisulfhydrat und 1 Aeq. Seife.

Arbeitet man in der Wärme, so entweicht der Schwefelwasserstoff und 1 Aeq. Sulfür liefert dieselbe Menge Seife wie 1 Aeq. NaO. Die Seife enthält bei längerem Kochen keine Spur Schwefel, denn sie schwärzt Bleisalze nicht.

Dieser Verseifungsprocess würde bei Anwendung von reinem krystallisirten Sulfür keine Anwendung in der Praxis finden können, der Verf. hat sich aber überzeugt, dass sich auch die Masse zur Verseifung eignet, welche man durch starkes Glühen von Steinkohlenpulver mit schwefelsaurem Natron erhält; dieselbe besteht wesentlich aus Einfach-Schwefelnatrium und enthält nur einige Procente Polysulfüre und Aetznatron, welch letzteres natürlich nur günstig bei der Verseifung wirkte. Die bei Verseifung von Talg oder Oelen mit diesen Producten entstehenden Flüssigkeiten enthalten die grösste Menge der vorhandenen färbenden Stoffe. Das auf solche Weise entstehende Schwefelnatrium kostete wenigstens 2—3 mal weniger als das kohlensaure Natron, aus welchem ja erst das Aetznatron bereitet werden muss.

---

6) Wirkung von cyansaurem Kali auf Monochloressigsäureäther.

Durch Einwirkung von Cyankalien auf Monochloressigsäureäther entsteht, wie Kolbe und H. Müller gezeigt haben, Cyanessigsäure (s. dies. Journ. **91**, 383 ff.)

A. Saytzeff (Compt. rend. t. **60**, p. 671) versuchte nun eine ähnliche Reaction, indem er statt des Cyankaliums cyansaures Kali anwendete.

Wenn man in einem Ballon 100 Grm. Monochloressigsäureäther, der mit 9—10 Vol. 90 proc. Alkohol verdünnt ist, mit 100 Grm. cyansaurem Kali mischt und lässt während ungefähr 15 Stunden sieden, so bildet sich ein reichlicher Absatz von Chorkalium. Man decantirt die noch siedende Flüssigkeit und wäscht den Rückstand mit Alkohol. Von den vereinigten Flüssigkeiten destillirt man ungefähr $\frac{9}{10}$ ab und setzt dann zum Rest eine genügende Menge Aether, wodurch eine gelbliche Schicht niederfällt, die zur Hälfte krystallinisch ist.

Die *obere* Schicht, welche hauptsächlich aus Alkohol und Aether besteht, giebt nach der Destillation einen weissen krystallinischen Körper, welcher durch 2 oder 3 Krystallisationen aus Alkohol rein erhalten wird; derselbe ist, *Allophansäureäther*, $\text{Є}_4H_8N_2\text{Ө}_3$, er entsteht nach der Gleichung:

$$\underset{\text{cyans. Kali.}}{2(\text{ЄӨ}KN)} + \text{Є}_2H_6\text{Ө}_2 + 2H_2\text{Ө} = \text{Є}_4H_8N_2\text{Ө}_3 + 2KH\text{Ө}.$$

Die *untere* Schicht lieferte beim Eingiessen in ein wenig kaltes Wasser einen Niederschlag von etwas aufgelöstem Allophanäther und nun auf Zusatz von ein wenig Schwefelsäure beim Erkalten Krystalle einer Säure, die in ein Bleisalz umgewandelt, durch Zersetzung desselben mittelst Schwefelwasserstoff rein erhalten wird.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Säure führte zu der Formel $\text{Є}_6H_{10}N_2\text{Ө}_5$

	Berechnet.	Gefunden.
C	38,11	37,9
H	5,51	5,26
N	14,82	14,74

Sie entsteht nach der Gleichung:

$$C_4H_7ClO_2 + 2(CONK) + H_2O = C_6H_9N_2KO_5 + KCl.$$

neue Säure.

Die reine Säure krystallisirt in kleinen, schiefen rhombischen Blättchen; sie ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol oder Aether, mehr in der Wärme. Die wässrige Lösung liefert mit verdünnter Schwefelsäure gekocht eine Säure, die ebenso wie ihre Salze nicht krystallisirbar ist. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt die neue Säure Kohlensäure; Salpetersäure und salpetrige Säure lassen sie unverändert; in einer Röhre erhitzt liefert sie Cyansäure.

Durch Kochen mit Kalihydrat liefert sie Glykolsäure, Kohlensäure, Alkohol und Ammoniak.

In Anbetracht, dass sich diese neue Säure in Glykolsäure umwandelt und dass sie entsteht aus Monochloressigäther und cyansaurem Kali in Gegenwart von Wasser, kann man annehmen, dass dieselbe Allophansäure ist, in welcher 1 At. H durch die einatomige Gruppe $C_2H_2O.C_2H_5O$ = Oxäthylglykolyl ersetzt ist und man könnte sie deshalb *Oxäthylglykolylallophansäure* nennen.

Das Bleisalz, $C_6H_9PbN_2O_5$, durch Sättigen der freien Säure mit kohlensaurem Blei erhalten, scheidet sich beim Abdampfen in prächtigen Nadeln aus, die in der Kälte wenig, in der Siedehitze sehr löslich in Wasser und Alkohol sind. Bei 100° getrocknet fand sich:

	Gefunden.	Berechnet.
C	24,34	24,61
H	3,44	3,08
N	9,47	9,58
Pb	34,45	38,38

Das Barytsalz, $C_6H_9BaO_5$, bildet rhombische Tafeln mit abgestumpften Ecken, ist wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Bei 100° getrocknet bestand es aus:

	Gefunden.	Berechnet.
C	27,51	27,96
H	4,06	3,50
Ba	25,95	26,6

Das Silbersalz, gleichfalls aus dem Carbonat und der freien Säure dargestellt, scheidet sich beim Verdunsten der Flüssigkeit in der Leere als bräunliches in Wasser sehr

lösliches Pulver aus, dessen Lösung sich im Wasserbade zersetzt.

Auch das Kali-, und Ammoniaksalz sind sehr löslich in Wasser, sie krystallisiren aber beim Verdunsten über Schwefelsäure gut.

---

7) Die gasförmigen Producte, welche sich aus den Reinigungsapparaten für Leuchtgas

entwickeln, werden bekannntlich mit Vortheil eingeathmet bei Krankheiten der Respirationsorgane. Aus einer von Burin de Buisson und de Maillard über diesen Gegenstand veröffentlichten Untersuchung, die im Auszug: Compt. rend. t. **60**, p. 1343 mitgetheilt ist, entnehmen wir Folgendes.

Nach den Beobachtungen der Verf. erhält man durch Aufstellen von 10—20 Grm. des braunen Ammoniaks der Gasfabriken (20 gräd.) in einer Schale im Krankenzimmer und Verdampfenlassen desselben bei 20—24° C. eine ebenso wirksame Atmosphäre wie die in der Nähe der Reinigungskästen der Gasfabriken ist.

Berichtigungen.

In der Abhandlung des Herrn Dr. Max Vogel über eine neue Enstehungsweise der Trichlorphenylsäure (Bd. **94**, p. 449 dies. Journ.) heisst es durch einen Schreibfehler:

$$\left.\begin{matrix}RO \\ C_{12}H_5O\end{matrix}\right\} S_2O_6 + 6Cl = HO, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2 \\ Cl_3\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}RO \\ O\end{matrix}\right\} S_2O_6 + 3HCl$$

während noch 2 Atome Wasser interveniren, und also:

$$\left.\begin{matrix}RO \\ C_{12}H_5O\end{matrix}\right\} S_2O_6 + 2HO + 6Cl = HO, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2 \\ Cl_3\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}RO \\ HO\end{matrix}\right\} S_2O_6 + 3HCl$$

der richtige Ausdruck ist.

In der Abhandlung des Herrn Dr. Gericke über die Salze der Bromisatinsäure u. s. w.

Seite		Zeile		von		statt		lies	
Seite	184	Zeile	1	von	oben	statt	Wasser	lies	**Alkohol.**
„	184	„	8	„	„	„	hohe	„	**flache.**
„	184	„	8	„	„	„	HO	„	**KO.**
„	259	„	4	„	„	„	und	„	=
„	263	„	19	„	„	„	bromisatinsaurem	„	bromisamsaurem.
„	267	„	1	„	unten	„	Bd. 85,	„	35.
„	283	„	8	„	oben	„	C_{18}.	„	C_{16}.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

Separatabdrücke von Originalaufsätzen

in den

Annalen der Physik und Chemie*

herausgegeben zu Berlin von *J. C. Poggendorff*

und in dem

Journal für praktische Chemie

herausgegeben von *O. L. Erdmann* und *G. Werther*

werden den geehrten Herren Mitarbeitern wie bisher **auf Verlangen** bis zu 25 Stück **gratis** geliefert.

Hierauf gerichtete Wünsche sind, unter genauer Bezeichnung der Adresse und des vorzuschreibenden Speditionsweges, auf den betreffenden Manuscripten zu bemerken.

Leipzig. ***Joh. Ambr. Barth,***
Verlagsbuchhandlung.

* **Poggendorff**'s Annalen werden in **Berlin** gedruckt, und belieben daher die Herren Mitarbeiter (zur Vermeidung unnützen Umweges und Zeitverlustes) ihre sämmtlichen auf Redactionsangelegenheiten, Druck der Manuscripte, Separatabzüge usw. bezüglichen Corespondenzen — **nicht an die Verlagshandlung in Leipzig**, sondern — direct an den Redacteur, Herrn Prof. **Poggendorff** in Berlin zu richten.







